



Auto-assemblage générique de nanofils de silicium dans une matrice d'alumine nanoporeuse assisté par nanoimpression

Therèse Gorisse

► To cite this version:

Therèse Gorisse. Auto-assemblage générique de nanofils de silicium dans une matrice d'alumine nanoporeuse assisté par nanoimpression. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Grenoble, 2014. Français. NNT : 2014GRENY021 . tel-01367960

HAL Id: tel-01367960

<https://theses.hal.science/tel-01367960>

Submitted on 17 Sep 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique / Nano-physique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Thérèse GORISSE

Thèse dirigée par **Denis BUTTARD**

codirigée par **Marc ZELSMANN, Brice GAUTIER**

préparée au sein du **Service de Physique des Matériaux et des Microstructures**

dans l'**École Doctorale de Physique de Grenoble**

Auto-assemblage générique de nanofils de silicium dans une matrice d'alumine nanoporeuse assisté par nanoimpression

Thèse soutenue publiquement le **28/03/2014**,
devant le jury composé de :

Lluís F., MARSAL

Professeur, Université de Taragone, Rapporteur

Costel-Sorin, COJOCARU

Chargé d'enseignement, Ecole polytechnique, Rapporteur

David, BABONNEAU

Chargé de recherche, Université de Poitiers, Examinateur

Christophe, VALLEE

Professeur, Université de Grenoble, Président du jury

Marc, ZELSMANN

Chargé de recherche, Université de Grenoble, co-encadrant de thèse

Brice, GAUTIER

Professeur, INSA, co-encadrant de thèse

Denis, BUTTARD

Professeur, Université de Grenoble, directeur de thèse



Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier chaleureusement mes encadrants de thèse, Denis Buttard, Marc Zelsmann et Brice Gautier, qui m'ont guidée et encouragée à chaque étape de ma thèse. Ils ont su me faire progresser à la fois sur les points techniques et non-techniques, ce qui me permet aujourd'hui de présenter mes travaux de thèse et ce manuscrit. Ce fut un plaisir de travailler avec eux et je leur en suis profondément reconnaissante.

Merci également à l'ensemble de mon jury et plus particulièrement, merci à Lluís Marsal et Costel-Sorin Cojocaru d'avoir lu mon manuscrit avec autant d'attention malgré le faible temps imparti. Merci à David Babonneau et à Christophe Vallée d'avoir accepté de faire partie de mon jury et d'avoir montré leur intérêt pour mon travail. Enfin merci à l'ensemble du jury pour la pertinence de leurs questions et remarques suite à la présentation de mes travaux.

Je tiens à remercier Emmanuel Hadji de m'avoir permis de réaliser ma thèse au laboratoire SiNaPS, merci de m'avoir accueillie et intégrée dans l'équipe pendant ces trois ans. Merci également à Olivier Joubert, directeur du LTM, et Catherine Bru-Chevallier, directrice de l'INL, d'avoir permis la collaboration entre les laboratoires pour ma thèse.

Bien sûr je remercie sincèrement tous mes collègues du SiNaPS, du LTM et de l'INL sans qui ces travaux n'auraient pu être réalisés. Plus particulièrement, je remercie l'équipe « alumine » du SiNaPS, Denis, Ludovic, Jérémie, Olivier, Quentin et Clément qui font vivre avec dynamisme la thématique. Bonne chance à Olivier pour la suite ! Merci à l'équipe « fils » du SiNaPS, et surtout à Pascal, Nicolas, Amit, Kévin, Fleur et Davide. Un grand merci aussi à Eric, qui réussit toujours à trouver des solutions même pour les problèmes techniques les plus extravagants, merci pour sa bonne humeur constante. Enfin, un grand merci à tous les autres du labo que j'ai côtoyés quotidiennement pour tous les bons moments passés ensemble, alors merci à Vincent, Quentin, Claude, Christophe, Merijntje, Shashank, J-B, Mustapha, Xiaofan, Julien, Tassadit, Thomas, Dimitri, Emmanuel et tous les autres que j'ai oubliés.

Je remercie toute l'équipe du LTM, et plus précisément l'équipe nanoimprint, avec Marc, Cécile, Céline, Maxime et tous les autres qui m'ont aidé pour les gravures, les moules, les AFM ou toute autre tâche, entre autre Jumana, Mickael, Thierry, Martin, Julien, Mathieu, Kevin, Romuald, Clarisse, Priyanka. Merci également à tous les membres du LTM pour les bons moments passés.

Enfin je remercie l'équipe de l'INL qui malgré le retard pris m'a accueillie avec enthousiasme et gentillesse.

Je remercie également tout particulièrement les thésards et amis avec qui j'ai passé ces trois années, merci pour les nombreuses discussions, pause-café, soirées, sorties en montagne, les quizz le mercredi, les repas raclette, la piscine, etc alors merci à Claude, Christophe, Maxime, Jean-Yves, Kévin, Ludovic, Quentin. Mais aussi aux petits nouveaux and I specially want to wish good luck and all the best to my office-mate Shashank as well as Olivier, Kévin, Mustapha, Tassadit, Christophe. Merci les choupinets pour tout, vous me manquez terriblement!

Merci à l'équipe musique du SiNAPS qui a ensoleillé mes jeudis soir, merci Vincent, Eric, Claude, et Christophe d'avoir partagé ces moments musicaux, de dégustation (il ne faut pas se laisser abattre !) et de discussion. J'espère que vous continuez les gars et que vous pourrez accueillir beaucoup d'autres musiciens!

Un grand merci également à Maxime, mon cher colloque, d'avoir supporté le chat, les poissons et leur maitresse pendant ces mois (parfois frais). Merci pour ta bonne humeur constante dans toutes situations et ta tolérance envers les thésards en rédaction. Pour sûr Christophe a de la chance de me remplacer !

C'est avec émotion que je remercie également toute ma famille en particulier mes parents qui ont toujours su être présents à mes cotés, c'est eux qui m'ont appris tant de choses et c'est à eux que je dois tout. Je ne pourrai jamais vous rendre autant que vous m'avez donné, alors un grand merci à tous les deux. Avec autant d'émotion, je remercie également mes frères et sœurs, Benoît, Jean, Marie et Elisabeth. Merci pour tous les moments qu'on a passés ensemble, merci pour la force que notre union et cohésion me donne. Merci pour les vacances, les WE, les sorties montagne, mer etc passés ensemble, j'espère que l'on continuera longtemps encore ! Merci également à Aurélien pour son incroyable gentillesse et sens de l'aide, merci d'avoir partagé avec toujours autant d'enthousiasme ta connaissance de la région et de ses trésors et merci de réussir à supporter et à intégrer le clan Gorisse!

Last but not least, Ik wil mijn tedere lieve Karsje bedanken. Het ontmoeten van jou heeft zeker mijn leven verbeterd. Ik kan niet alle goede momenten meer voor de geest halen, maar ik kan zeker beweren dat er veel meer zullen volgen. Ik ben heel blij dat wij nu eindelijk in Bordeaux samenwonen. Dank je voor alles, mijn schatje, en veel succes met jouw promotieonderzoek!

Table des matières

Introduction	5
Chapitre 1 Alumine Nano-poreuse	9
1.1 Présentation du matériau	9
1.2 Formation de l'alumine anodique	11
1.2.1 Procédé galvanostatique ou potentiostatique.....	11
1.2.2 Stades de formation de l'alumine nano-poreuse.....	12
1.2.3 Réactions électrochimiques	15
1.2.4 Migration des espèces.....	16
1.2.5 Phénomènes à l'origine de la formation des pores	19
1.2.6 Cellule de la structure poreuse.....	21
1.2.7 Résumé.....	24
1.3 Influences des paramètres de l'anodisation.....	24
1.3.1 Type d'électrolyte	25
1.3.2 Tension d'anodisation	27
1.3.3 Température de l'électrolyte	28
1.3.4 Concentration ou pH de l'acide	29
1.3.5 Temps d'anodisation	29
1.3.6 Récapitulatif.....	30
1.4 Techniques de fabrications	31
1.4.1 Technique de simple anodisation	32
1.4.2 Techniques de double anodisation : « douce » (<i>mild</i>) et « dure » (<i>hard</i>).....	33
1.4.3 Nouvelles techniques : vers l'amélioration de l'organisation	35
1.4.4 Conclusion.....	38
1.5 Applications utilisant l'alumine nano-poreuse.....	39
1.5.1 Présentation générale des utilisations de l'alumine nano-poreuse.....	39
1.5.2 Alumine pour les biotechnologies et la biochimie	41
1.5.3 Alumine pour les nanotechnologies.....	42
1.5.4 Vers l'utilisation d'alumine super-organisée.....	43
1.6 Conclusion.....	44
Chapitre 2 Fabrication d'un réseau super organisé d'alumine poreuse par nano-	
impression	45
2.1 Objectifs.....	45
2.2 Nano-impression : introduction.....	46
2.2.1 Techniques de Nano-impression	46
2.2.2 Intérêts pour l'alumine.....	49
2.3 Dépôt d'aluminium sur le substrat	49
2.3.1 Objectifs et techniques de dépôt disponibles.....	49
2.3.2 Adhérence au substrat et état de surface.....	50
2.4 Nano-impression de l'aluminium.....	52
2.4.1 Fabrication du moule	52

2.4.2	Traitement de surface du moule	56
2.4.3	Dépôt de résine	58
2.4.4	Impressions.....	60
2.4.5	Gravure	63
2.5	Anodisation après nano-impression.....	66
2.5.1	Montage électrochimique du laboratoire.....	66
2.5.2	Anodisation et résultats	68
2.5.3	Etapes post-anodisation	72
2.6	Conclusion et perspectives	74
Chapitre 3 Augmentation de la densité des pores et structures originales		77
3.1	Introduction des objectifs et état de l'art.....	77
3.1.1	Problématique	77
3.1.2	Objectifs	78
3.1.3	Etat de l'art	79
3.2	Méthode de l'augmentation de la densité des pores	81
3.3	Initiation et organisation des pores induits lors de l'augmentation de densité.....	82
3.3.1	Influence du diamètre des plots du moule	82
3.3.2	Différentes densifications de réseaux poreux.....	85
3.3.3	Différences entre acide oxalique et phosphorique.....	88
3.3.4	Conclusion.....	89
3.4	Propagation des pores induits et imprimés au cours de l'anodisation.....	89
3.4.1	Différence de propagation entre l'acide oxalique et phosphorique	89
3.4.2	Paramètres et outils de l'étude de la propagation des pores dans la couche d'alumine.....	91
3.4.3	Effet de la tension appliquée pendant l'anodisation	92
3.4.4	Effet de la concentration de l'acide.....	94
3.4.5	Cinétique de l'initiation et de la propagation	98
3.4.6	Conclusion.....	101
3.5	Structures poreuses non hexagonales ou de pores de section non circulaire.....	102
3.5.1	Etat de l'art	102
3.5.2	Résultats	103
3.5.3	Conclusion.....	105
3.6	Conclusion et perspectives	105
Chapitre 4 Caractérisation <i>ex situ</i> et <i>in situ</i> par GISAXS des réseaux poreux.....		107
4.1	Montage de l'expérience	107
4.1.1	Technique du GISAXS.....	107
4.1.2	Lignes SIXS et BM02.....	110
4.1.3	Cellule électrochimique	113
4.2	Mesures <i>ex situ</i>	116
4.2.1	Comparaison entre les différents types d'anodisation	116
4.2.2	Mesures en μ	122
4.3	Mesures <i>In situ</i>	126
4.3.1	Présentation des expériences.....	126
4.3.2	Simple anodisation	127
4.3.3	Double anodisation.....	129
4.3.4	Nano impression.....	134

4.4	Conclusions et perspectives.....	136
Chapitre 5 Croissance de réseaux de fils de silicium dans l'alumine super-		
	organisée et caractérisations	139
5.1	Introduction	139
5.1.1	Intérêts de l'alumine pour la croissance de fils	139
5.1.2	Applications des réseaux de fils	140
5.2	Croissance des fils.....	141
5.2.1	Dépôt de catalyseur et réseaux de fils d'or	141
5.2.2	Méthode de croissance CVD en VLS	144
5.2.3	Croissance des fils de silicium dans l'alumine	146
5.2.4	Traitements post-croissance.....	147
5.3	Analyses structurales et de composition	149
5.3.1	Composition des fils	149
5.3.2	Caractérisation des réseaux.....	150
5.3.3	Mesures GISAXS sur les réseaux de fils.....	152
5.3.4	Conclusion sur la structure des fils	154
5.4	Mesures cristallines des fils	154
5.4.1	Analyses TEM.....	154
5.4.2	Analyses en diffraction des rayons X	156
5.4.3	Conclusion sur la cristallinité des fils.....	157
5.5	Mesures électriques.....	158
5.5.1	Technique d'AFM conducteur	158
5.5.2	Présentations des premiers résultats.....	160
5.6	Conclusion et perspectives	165
	Conclusion.....	167
	Liste des communications	169
	Annexe A : Courbes de calibrations de l'anodisation.....	171
	Annexe B: Macro de l'analyse par lot des images GISAXS.....	175
	Annexe C: Images GISAXS réalisées <i>In situ</i> et tirées des animations.....	177
	Bibliographie.....	181

Introduction

Depuis une vingtaine d'année les nanotechnologies, une discipline scientifique récente, ont connu un essor incroyable. Elles se sont imposées dans de nombreux laboratoires de recherche spécialisés dans la biologie, la physique ou la chimie (comme le témoigne les 25000 publications concernant les nanotechnologies pour l'année 1999, [1]). Très rapidement ensuite, elles ont été intégrées dans de nombreuses applications commerciales. L'exemple le plus frappant est celui de l'électronique avec les circuits intégrés pour les ordinateurs, les téléphones mobiles, etc. Les nanotechnologies ont donc envahi les laboratoires et les marchés à un rythme rarement atteint, causant à la fois crainte et engouement.

Les raisons de ce succès inédit sont d'abord scientifiques. En effet aux échelles nanométriques, les matériaux présentent bien souvent des propriétés physiques différentes des matériaux « massifs ». Ces propriétés peuvent être mises à profit pour de nombreuses applications, parmi lesquelles nous pouvons citer par exemple les nanostructures de semi-conducteur qui ont des propriétés de boîte quantique (confinement des électrons) utiles pour les diodes électroluminescentes (DEL). Un second avantage de ces technologies concerne tout simplement le très faible encombrement de ces objets. En effet, nous connaissons tous les objectifs de miniaturisation de l'industrie de l'électronique pour l'intégration dans un grand nombre d'objets de la vie courante (loi de Moore). Par ailleurs, dans le souci actuel de recherche d'économie des ressources, cette technique permet de maximiser les propriétés tout en utilisant de très faibles quantités de matière. Enfin, la structuration de la matière à l'échelle nanométrique peut également apporter un intérêt dans un certain nombre d'applications, comme pour le photovoltaïque où un réseau de fils permet des rendements supérieurs à la simple techniques en couches.

Cependant, ces technologies nouvelles sont produites actuellement majoritairement par l'approche descendante (« *top down* ») qui propose de sculpter la matière à partir de matière massique. Elles souffrent bien souvent de la nécessité de développer des équipements de pointe toujours plus performant et par conséquent plus complexes et plus cher (lithographie électronique, etc.). De plus, le passage de l'objet unique étudié au laboratoire, au système (« *device* ») qui requiert des millions d'objets et une fabrication simple, est très complexe et trop souvent négligé. Ce travail de thèse se positionne principalement dans cette optique : nous cherchons à réaliser de grandes surfaces d'objets nanométriques qui présentent des propriétés physiques intéressantes et dont la fabrication est raisonnable d'un point de vue des coûts et des techniques employées.

Un des objectifs actuels est d'utiliser des approches ascendantes (« *bottom up* ») pour la fabrication de nano-objets, qui proposent de fabriquer directement les objets nanométriques à partir de blocs de matière plus petite. Au contraire de l'approche descendante (« *top down* »), ces techniques sont souvent moins exigeantes en matière d'équipements donc moins coûteuses. Plus précisément, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de matrice (« *template* ») pour la fabrication de réseau d'objets. Cette approche consiste à réaliser une matrice dont nous maîtrisons les caractéristiques structurales au préalable de la fabrication des objets en eux-mêmes. Ensuite cette matrice est utilisée pour

guider la croissance des objets nanométriques en approche ascendante. Les caractéristiques structurales du réseau d'objets sont ainsi maîtrisées plus aisément.

Les avantages d'une telle technique sont nombreux. En comparaison avec les techniques classiques par voie descendante utilisées actuellement (comme la lithographie), nous pouvons notamment citer l'absence de limite de résolution. En effet, les méthodes top-down utilisent la lumière ou les électrons pour exposer la résine qui va servir de masque pour la lithographie. Ces techniques sont limitées en résolution par la longueur d'onde du faisceau. L'utilisation de la matrice permet donc de s'affranchir de cette limite de résolution. De plus, elle peut permettre de limiter les coûts de fabrication, en envisageant par exemple de réutiliser cette matrice. Au contraire des techniques par voie ascendante uniquement (par exemple synthèse en milieu chimique, méthode de dépôt en phase vapeur, etc.) la matrice d'alumine permet de maîtriser précisément le positionnement des objets au sein d'un réseau.

Parmi les matériaux potentiels, l'alumine nano-poreuse est un excellent candidat. En effet, si les conditions de fabrication sont ajustées, l'alumine peut être un matériau constitué de pores cylindriques verticaux. Sa fabrication par voie électrochimique est relativement aisée et elle permet la maîtrise de presque toutes ses caractéristiques finales (distance inter-pore, diamètre et hauteur des pores). De plus, les pores présentent la particularité de s'auto-organiser naturellement au fil de la fabrication en domaines d'organisation hexagonale de quelques μm^2 de surface.

De ce fait, l'alumine a suscité ces dernières années un intérêt grandissant comme en témoigne les plus de 5000 articles des cinq dernières années mentionnant son utilisation, [2] Cependant, de nombreux développements sont encore nécessaires pour améliorer sa technique de fabrication et les propriétés de ce matériau. Par exemple, l'organisation hexagonale de l'alumine qui n'existe que par domaines de quelques μm de cotés. Il nous a donc semblé intéressant de travailler en détail sur le développement de la fabrication de ce matériau. Les axes de recherche concernent ici les propriétés d'organisation, l'homogénéité des caractéristiques des pores, la surface couverte, la technique de fabrication, la compréhension des mécanismes et enfin l'utilisation concrète d'un tel matériau dans la croissance de réseaux d'objets nanométriques.

Dans un premier chapitre, nous présentons un résumé des connaissances sur ce matériau. Nous décrivons les mécanismes qui régissent la formation de pore, les conditions d'anodisation et leurs conséquences sur le matériau final, quelques techniques existantes de fabrication de ce matériau et enfin une liste non exhaustive d'applications potentielles.

Dans un second chapitre, nous présentons l'optimisation des diverses étapes de réalisation d'une matrice d'alumine super-organisée via l'utilisation de la nano-impression. Une attention spéciale a été apportée dans le choix des méthodes utilisées et dans la qualité de la matrice finale.

Ensuite nous présentons les résultats d'une étude sur la multiplication de la période de l'alumine par rapport au guidage initial réalisé par la méthode de nano-impression. Nous détaillons l'intérêt et l'objectif de cette technique et présentons les conditions expérimentales de la formation d'un tel réseau.

Le chapitre 4 est dédié à l'étude sous rayonnement X de l'alumine nano-poreuse. Nous caractérisons l'alumine et ses différentes techniques de fabrication par la méthode de diffusion des rayons X en incidence rasante (ou GISAXS). De plus, nous avons suivi *In Situ* la

formation de ce matériau. Nous observons et analysons l'apparition et la croissance des pores de l'alumine.

Enfin, nous proposons un exemple concret d'utilisation de l'alumine comme matrice pour la formation de nano-objets. En effet, nous avons réalisé des réseaux de fils de silicium par croissance confinée dans l'alumine super-organisée. La technique de croissance est la dépôt en phase vapeur (ou CVD) avec le mécanisme Vapeur Liquide Solide. Nous présentons la technique de fabrication, les résultats et la structure du réseau de fils, et enfin, nous proposons quelques caractérisations cristallines et électriques de ces fils.

Chapitre 1

Alumine Nano-poreuse

Ce chapitre est dédié à la présentation de l'alumine nano-poreuse anodique sous ses divers aspects. Nous allons justifier l'intérêt des travaux effectués pendant cette thèse, grâce à la description des mécanismes régissant la formation de ce matériau, à l'influence de certains paramètres d'anodisation, aux techniques développées pour améliorer ses propriétés, enfin grâce aux multiples applications utilisant l'alumine nano-poreuse.

1.1 Présentation du matériau

L'alumine (ou oxyde d'aluminium) existe sous différentes formes qui présentent une grande variété de propriétés utilisées pour diverses applications, dont quelques exemples sont décrits ici :

- amorphe, elle peut être utilisée pour ses propriétés diélectriques ou optiques,
- hydratée, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ou $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: c'est la forme naturelle la plus courante. Elle se trouve principalement dans les Bauxites (découvert en 1821, dans les Baux de Provence) ou les gibbsites et est utilisée principalement pour l'extraction de l'aluminium ou l'alumine (par le procédé Karl Josef Bayer),
- cristalline sous les phases γ , δ , η , θ , κ , β , χ , α - Al_2O_3 : ce sont les différentes formes métastables cristallines de l'alumine. En particulier, la forme cubique, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, est utilisée comme catalyseur. Sa transition de phase est à 500 °C. La forme $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ possède une transition de phase vers 800 °C. Enfin, l' $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou le corindon est la forme cristalline la plus stable dont la transition est à 1050 °C. Le corindon est le deuxième minéral le plus dur après le diamant, il est donc largement utilisé pour ses propriétés abrasives ou sa grande résistivité mécanique (horlogerie). Certains corindons sont des pierres précieuses, comme par exemple le rubis (avec des impuretés de chrome), ou le saphir (impuretés de titane, fer, vanadium, etc.),
- anodique : cet oxyde se différencie par son procédé de fabrication, il est obtenu par voie électrochimique, plus précisément par oxydation anodique (ou anodisation) de l'aluminium. Nous appliquons une tension entre l'aluminium et une contre-électrode dans un électrolyte, il y a alors création d'oxyde à l'interface électrolyte/aluminium. Selon l'électrolyte utilisé et les conditions d'anodisation, l'oxyde d'aluminium se présente sous forme d'une couche compacte d'oxyde (également appelée dans la littérature couche barrière) c'est le régime non-poreux, ou d'une couche poreuse, c'est le régime poreux. Le matériau est alors composé d'un réseau de pores d'échelle nanométrique dans une matrice d'oxyde d'aluminium amorphe, plus ou moins hydratée selon les conditions d'obtention.

La publication de Keller en 1953, [3], est souvent citée comme la première publication présentant l'alumine nano-poreuse. Cependant ces oxydes d'aluminium anodiques étaient connus avant 1953 et leurs structures étaient supposées. En effet, un procédé appelé *alumilite process*, (brevets détenus par l'Aluminium Company of America, [4]) utilisant l'alumine

poreuse était connu dès les années 1920. Ce procédé décrit une succession d'étapes permettant d'obtenir un traitement de surface incolore ou colorisé de l'aluminium résistant à la corrosion et résistant mécaniquement. L'étude de ce procédé était motivée par la nécessité de développer un traitement de surface efficace de l'aluminium pour des applications dans le bâtiment, le naval, ou l'aviation.

La première étape de ce procédé consiste à anodiser la pièce d'aluminium dans un bain d'acide tel l'acide chromique, sulfurique ou orthophosphorique (plus couramment appelé acide phosphorique). Puis la pièce est plongée dans une encre de la couleur désirée pour la pièce finale, enfin une dernière étape consiste à fixer la couleur en la trempant dans un bain d'eau bouillante. Grâce notamment à l'amélioration des techniques de visualisation, nous avons compris l'effet des différentes étapes sur la structure du matériau. L'anodisation permet de réaliser une couche poreuse d'alumine, les pigments pénètrent par diffusion dans ces pores. L'étape de fixation de la couleur correspond à une formation d'hydroxyde d'aluminium en surface de l'alumine qui permet de boucher les pores. Ces procédés sont toujours utilisés dans l'industrie ou par des particuliers désirant traiter ou coloriser des pièces en aluminium. Un exemple de pièce réalisée au laboratoire par cette technique est proposé sur la Figure 1. La partie bleue correspond à la zone immergée dans l'électrolyte, donc la zone poreuse, trempée ensuite dans de l'encre de stylo plume, puis recuite.



Figure 1 : photographie d'une pièce d'aluminium colorisée par la technique d'alumine anodique nano-poreuse.

Il est donc difficile de savoir précisément la date de la découverte de ce matériau (les brevets et l'article d'Edwards et Keller de 1941 en parle déjà avec précision, [4]). En réalité, Keller et coll., a publié en 1953 la première observation à l'échelle nanométrique de l'alumine anodique, [3]. Celle-ci a été rendue possible par l'amélioration des techniques d'observation à une telle échelle et en particulier par l'apparition du microscope électronique. Après cette première observation, plusieurs publications ont permis de préciser la structure poreuse de l'alumine : celle de Booker et coll., [5] et de nombreuses autres ensuite, [6-9].

Dans les années 1920 à 1950, les recherches sur l'alumine nano-poreuse ont été motivées par l'amélioration des traitements de surface tel celui décrit ci-dessus. Des années 1950 à 1995, les principaux objectifs étaient d'obtenir une description de la structure poreuse de l'alumine la plus précise possible. Les scientifiques ont également cherché à comprendre précisément les phénomènes mis en jeu. Ils se sont intéressés à l'influence des différents

paramètres de l'anodisation. Depuis la fin des années 1990, les recherches se sont orientées vers l'amélioration des techniques de fabrication en termes de qualité de l'organisation, de facilité et de coût de fabrication, de surface couverte, etc. En effet, certaines découvertes telles la double anodisation ont permis d'améliorer l'organisation des pores de l'alumine. Des applications pour les nanotechnologies, [10, 11] et la biologie, [12, 13], ont ainsi pu être développées.

Depuis sa première observation, ce matériau n'a cessé de susciter l'intérêt des chercheurs. En effet, il possède des propriétés remarquables, telle la formation de pores en réseau de période linéairement dépendante de la tension, ou l'auto-organisation des pores. Ces propriétés offrent des possibilités multiples d'applications. Par ailleurs, les mécanismes les régissant sont scientifiquement intéressants. Toutes ces singularités sont présentées dans ce chapitre. Celui-ci est divisé en quatre parties, la première est dédiée à l'explication des mécanismes de formation de l'alumine. La deuxième partie concerne l'influence des différents paramètres de l'anodisation. Nous présenterons ensuite les différentes techniques d'anodisation existantes et leurs avantages ou inconvénients. Enfin la dernière partie est consacrée à la présentation de quelques exemples d'application de l'alumine.

1.2 Formation de l'alumine anodique

L'identification et la compréhension des différentes étapes de la formation de l'alumine poreuse furent les premiers phénomènes étudiés par les chercheurs. L'apparition des techniques de visualisation d'objets à l'échelle microscopique en a facilité l'observation. De nombreuses études ont été nécessaires malgré-tout pour comprendre certains phénomènes complexes, dont quelques-uns sont toujours controversés. Nous présentons dans cette partie, le processus de formation de l'alumine poreuse avec notamment les différentes étapes de l'anodisation (et leurs causes), les réactions chimiques et les migrations d'espèces.

1.2.1 Procédé galvanostatique ou potentiostatique

L'alumine anodique est obtenue par voie électrochimique : l'aluminium est oxydé par anodisation dans un électrolyte. L'aluminium est alors l'anode et la contre-électrode baignant dans l'électrolyte acide, la cathode.

Deux procédés existent : les procédés galvanostatique et potentiostatique [14]. Le premier consiste à appliquer une intensité constante entre l'anode et la cathode. Le deuxième, le procédé potentiostatique, consiste à appliquer une tension constante dans un même système. Les deux méthodes sont schématisées dans la Figure 2, le procédé potentiostatique (en ligne pleine) et le procédé galvanostatique (en pointillé).

L'essentiel du processus d'anodisation de l'aluminium est en régime stationnaire (décrit au paragraphe 1.2.2), c'est-à-dire à une tension et une intensité constantes. Les méthodes galvanostatique et potentiostatique donnent donc des résultats identiques pendant ce régime. Néanmoins, les premiers instants de l'anodisation ne sont pas en phase stationnaire. Il peut donc exister des différences sur les phénomènes impliqués pendant cette phase, [6]. Cependant, comme le temps du régime non-stationnaire est largement plus faible que celui du régime stationnaire, ces différences sont jugées comme mineures par la plupart des groupes travaillant sur l'alumine. De plus, nous ne cherchons pas ici à contrôler la quantité de charges apportées au système, mais à maîtriser les conditions de formation de la

couche poreuse. Notamment, il sera démontré plus tard (au paragraphe 1.3.2) que l'épaisseur des parois des pores dépend linéairement de la tension appliquée. Toutes ces raisons justifient donc l'utilisation, dans le cadre de ces travaux, du seul procédé potentiostatique qui fixe la tension.

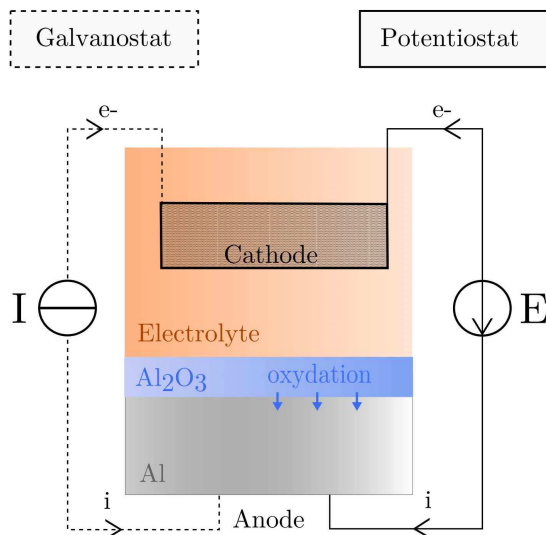


Figure 2 : Schéma de l'anodisation de l'aluminium par procédé galvanostatique (trait pointillé) ou potentiostatique (trait plein).

1.2.2 Stades de formation de l'alumine nano-poreuse

Nous allons décrire les différentes étapes intervenant dans la formation d'alumine en régime poreux ou non-poreux. Ces différents stades de l'anodisation sont schématisés sur la Figure 3. Nous distinguons ici les stades initiaux (stades 0 et I), communs au régime poreux et non poreux, des stades de différenciation (stades II à V).

Stades communs (stades 0 et I) :

- **Stade 0 :**

A $t = 0$ s, l'aluminium est couvert d'une fine couche native d'oxyde d'aluminium qui apparaît spontanément sur une pièce d'aluminium à l'air libre. Cette couche est typiquement d'une épaisseur inférieure à 5 nm et n'a aucune influence sur le procédé décrit ici.

- **Stade I :**

Dès les premiers instants de l'application de la tension, le phénomène d'oxydation de l'aluminium entre en jeu : le passage du courant force les réactions d'oxydations du métal (décrites au paragraphe 1.2.3). L'épaisseur d'oxyde d'aluminium en surface augmente donc avec le temps, comme schématisé sur la Figure 3. La courbe $i(t)$ du courant en fonction du temps, présente une forte décroissance due à l'augmentation de l'épaisseur d'isolant (l'oxyde d'aluminium). Il y a donc un même comportement aux premiers instants pour les deux régimes : la simple augmentation de l'épaisseur de l'alumine en surface de l'aluminium, [6, 15].

Régime non-poreux (stade II) :

Seul ce phénomène d'oxydation existe dans le cas d'un régime non poreux. La couche d'oxyde grandit jusqu'à atteindre une épaisseur critique au-delà de laquelle le système

n'évolue plus. Cette épaisseur est directement proportionnelle à la tension appliquée, [16-18]. En effet, une fois cette épaisseur atteinte la couche d'oxyde agit comme une surface complètement isolante car la tension appliquée n'est plus suffisante pour le transport des espèces jusqu'à l'interface oxyde/aluminium. Il n'y a plus d'oxydation de l'aluminium sous la couche d'oxyde. Pour cette raison, cette couche est souvent appelée « couche barrière » dans la littérature. La phase d'arrêt de croissance de la couche d'alumine correspond au régime stationnaire (stade II) présenté sur le graphe $i(t)$ de la Figure 3.

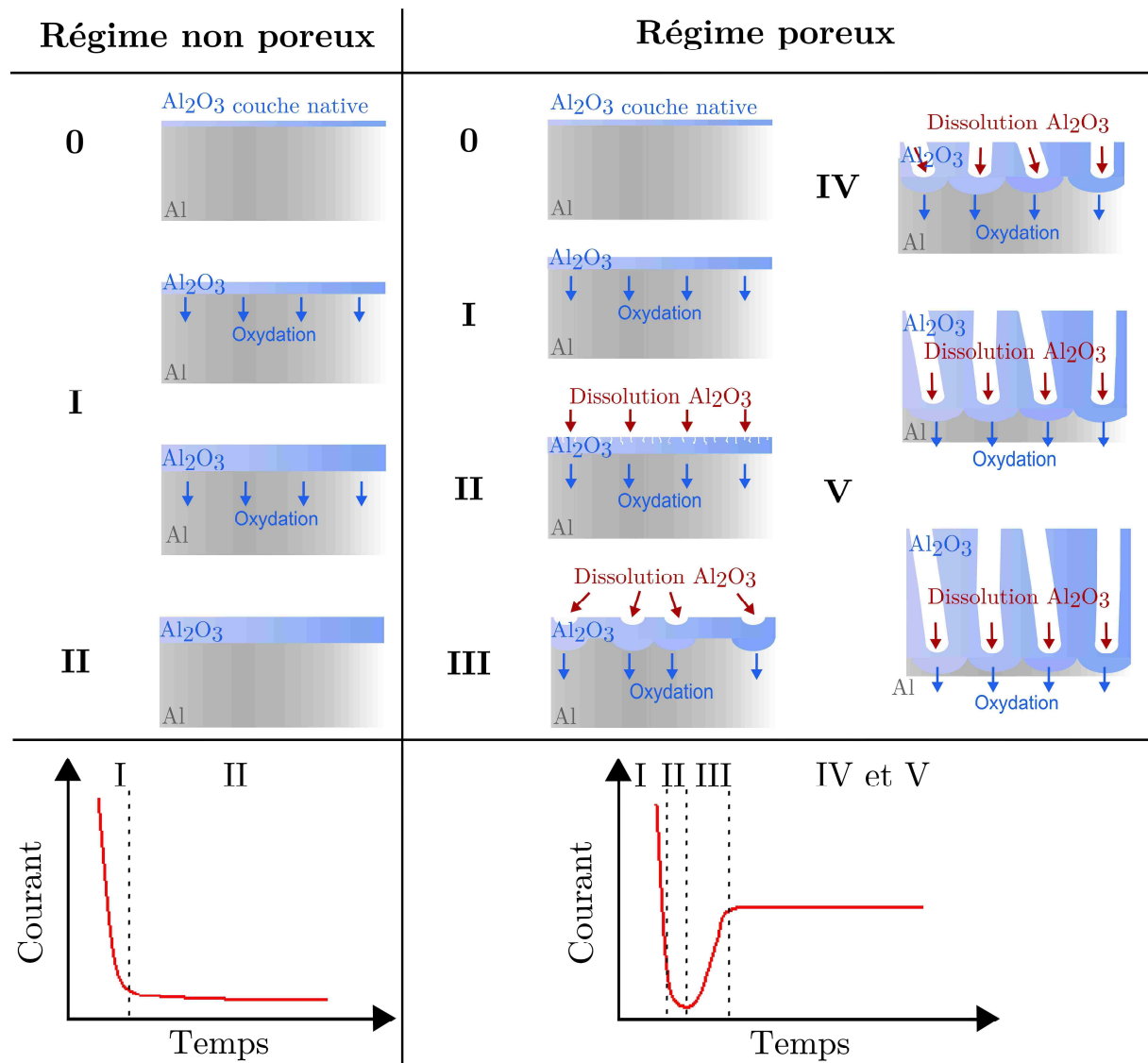


Figure 3 : schématisation de la croissance de l'alumine anodique en régime non-poreux et régime poreux en fonction du temps, graphes caractéristiques de l'un et l'autre.

Régime poreux :

- Stade II :

Pour certains électrolytes qui sont des acides relativement forts, (détails au paragraphe 1.3.1), un second phénomène apparaît : la dissolution localisée de l'alumine. Elle va mener à la création d'une couche poreuse, comme c'est schématisé sur la Figure 3, [4].

Dans un premier temps elle crée des petits chemins de pénétration répartis aléatoirement sur la surface et sur les défauts de surface, [9, 15, 19].

Il existe plusieurs hypothèses pour expliquer ce phénomène de dissolution localisée, elles sont présentées plus en détails au paragraphe 1.2.5, [3, 19]. En parallèle de ces phénomènes, la couche d'oxyde continue d'augmenter, c'est pourquoi le courant diminue encore pendant cette étape. C'est le stade II de la croissance de l'alumine poreuse.

- Stade III :

La création de ces chemins de pénétration permet la focalisation des transports des espèces chimiques réactives vers le fond et les bords des trous. Les réactions de dissolution de l'alumine sont donc augmentées dans ces zones. Il a été calculé par certaines équipes, qu'à cet instant, le champ électrique possède une composante latérale non négligeable à la tête du chemin, qui va donc permettre d'élargir le fond des trous, [15]. Les nombreuses brèches créées au stade II évoluent donc vers de moins nombreux chemins de pénétration qui pénètrent alors un peu plus dans l'alumine [15, 19, 20]. Nous avons donc la création d'un embryon de pores, décrit sur la Figure 3, [15, 19]. La couche d'oxyde, amincie dans ces défauts de surface, sera automatiquement reformée pour atteindre environ l'épaisseur de la couche barrière du régime non-poreux équivalent en tension (l'épaisseur critique décrite dans la formation du régime non poreux et définie par la tension appliquée). Il en résulte une couche d'oxyde en forme de festons, [3, 15, 16]. Cette étape correspond à une remontée de l'intensité du courant traversant le système, comme le montre la courbe $i(t)$ de la Figure 3, [6]. En effet, les pores se forment et l'épaisseur d'oxyde (donc d'isolant) est légèrement inférieure à ce qu'elle n'était, la résistivité diminue.

- Stade IV :

Lorsque ces amorces de pores sont formées, la dissolution est active seulement au fond des pores par simple effet de densité de champ électrique : la couche d'oxyde étant la plus faible au fond des pores, les lignes de courant seront donc plus concentrées dans ces zones, et les espèces responsables de la dissolution de l'alumine plus nombreuses, [15, 16, 19]. Nous avons donc deux phénomènes qui se déroulent en même temps et qui tendent à s'équilibrer, [21] : la dissolution localisée au fond des pores, et la croissance de l'oxyde dans cette même zone (du fait de la diminution de la couche d'oxyde à cet endroit). Au fur et à mesure de l'oxydation / dissolution, les pores grandissent dans l'épaisseur. Comme ces deux phénomènes sont désormais équilibrés, la densité de courant est constante avec le temps, [6], cf. graphe de la Figure 3.

- Stade V :

Le dernier phénomène apparaît au fur et à mesure de l'avancement de l'anodisation. Il s'agit de l'auto-organisation des pores en réseaux pseudo-hexagonaux de période proportionnelle à la tension appliquée, [4, 5, 22]. En effet, les pores grandissent entourés d'une épaisseur d'oxyde constante et égale à environ 70 % de l'épaisseur de la couche barrière (la calotte d'oxyde au fond du pore), [3, 9]. De plus cette couche barrière dépend linéairement de la tension appliquée, [15, 21]. De ce fait, les pores initialement aléatoirement répartis sur la surface de l'échantillon vont naturellement s'espacer d'une distance égale à deux fois la taille de cette paroi afin de former une couche la plus compacte d'oxyde. Il en résulte une organisation au fur et à mesure de l'avancement dans la couche d'aluminium en un réseau le plus compact possible : le réseau hexagonal, [3]. La période du réseau est alors

proportionnelle à la tension appliquée. Ce stade V de la croissance de l'alumine poreuse se déroule pendant la phase stationnaire de la croissance de l'alumine, donc sur le plateau d'intensité constante de la courbe $i(t)$. Les stades IV et V sont donc confondus et le stade V n'est pas limité dans le temps. Une fois l'équilibre dans l'organisation des pores atteint, la croissance n'est limitée que par l'épaisseur de la couche d'aluminium initiale. Le rapport d'aspect de l'alumine est donc potentiellement très élevé et n'a de limite que dans l'épaisseur d'aluminium initiale.

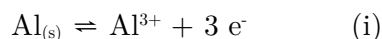
1.2.3 Réactions électrochimiques

Les réactions chimiques impliquées dans le processus de fabrication d'alumine anodique poreuse proviennent de trois phénomènes principaux : les processus électrochimiques, le processus de dissolution par l'électrolyte et les réactions acido-basiques. Nous allons donc énumérer les différentes réactions et leurs lieux.

Les réactions liées à l'électrochimie :

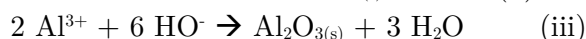
- L'oxydation à l'anode :

-la réaction d'augmentation du nombre d'oxydation de l'Al, à l'interface métal / oxyde :



Cette réaction entraîne la consommation du métal et forme des ions qui vont soit réagir avec les espèces oxygénées pour former l'oxyde d'aluminium, soit se dégager dans la solution d'électrolyte après migration à travers la couche d'oxyde. En effet, il a été montré que dans le cas du régime non poreux, la présence d'ion Al^{3+} dans la solution n'est pas due uniquement à la dissolution de l'alumine mais aussi au rejet direct d'ion Al^{3+} provenant des réactions incomplètes à l'interface métal/oxyde, [15]. Ce rejet est plus ou moins important selon les conditions d'anodisation (décrit au paragraphe 1.2.4),

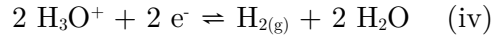
-la réaction des ions Al^{3+} avec l'oxygène présent soit sous la forme O^{2-} , soit sous la forme OH^- :



Nous ne pouvons déterminer avec précision si l'ion Oxygène est présent sous forme O^{2-} ou HO^- , il s'agit certainement d'un mixte des deux, [9]. En effet, l'ion HO^- étant légèrement plus volumineux (0,153 nm) et moins chargé que l'ion O^{2-} (0,140 nm), nous pouvons faire l'hypothèse que l'ion HO^- formé pendant les réactions réagit à nouveau en perdant un proton qui migre alors vers la solution. Par ailleurs, ces réactions de formation de l'alumine ont lieu potentiellement à deux interfaces : soit l'interface métal/oxyde ou oxyde/électrolyte. Des études utilisant des marqueurs ont montré que selon les conditions expérimentales d'anodisation, l'un, l'autre ou les deux cas étaient possibles, [23], (paragraphe 1.2.4).

- La réduction à la cathode :

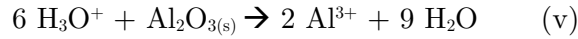
-réaction de diminution du nombre d'oxydation de H_3O^+ à la surface de la contre-électrode :



Cette réaction cause le dégagement de dihydrogène créant de petites bulles sur la surface de la contre-électrode.

La réaction de dissolution :

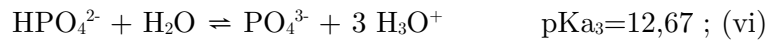
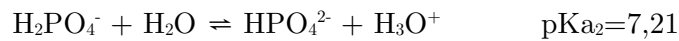
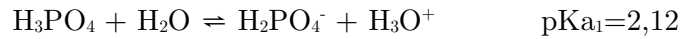
- La dissolution de l'alumine par l'acidité de l'électrolyte à l'interface oxyde/électrolyte :



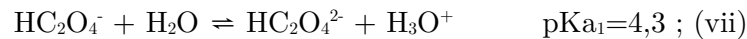
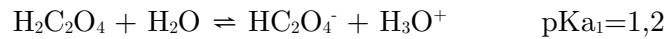
Les réactions acido-basiques :

Elles ont lieu en solution (parfois catalysées par les interfaces).

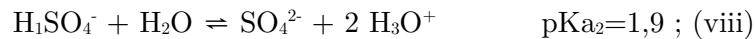
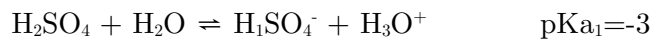
- La réaction de dissolution est activée par les acidités des électrolytes. L'acide phosphorique possède une tri-acidité :



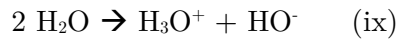
L'acide oxalique une double acidité :



Et l'acide sulfurique également ($\text{pK}_{\text{a}1}=-3 ; 1,9$) :

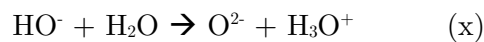


- L'autoprotolyse de l'eau :



Elle permet la création d'ions oxygénés qui peuvent soit directement réagir avec les ions Al^{3+} pour former l'oxyde d'aluminium, soit migrer à travers l'oxyde et réagir à l'interface métal/oxyde et ainsi former l'oxyde à cette interface.

- La recombinaison éventuelle de l'ion HO^- en ion O^{2-} et dihydrogène, avant ou pendant sa migration dans la couche d'oxyde :



Les réactions et espèces mises en jeu sont donc nombreuses, ce qui complexifie l'étude de la formation de ce matériau.

1.2.4 Migration des espèces

Migration en solution :

En solution, les migrations des espèces sont relativement bien connues, [9]. Du fait du potentiel entre la contre-électrode et l'échantillon, les déplacements d'ions sont forcés : ceux chargés positivement vont vers la borne négative (la cathode, la contre-électrode) et les ions

chargés négativement vers la borne positive (l'anode, l'aluminium). Ainsi, les ions H_3O^+ , issus des réactions acido-basiques (réactions vi à ix), vont se diriger vers la cathode. Ils vont alors réagir pour former le dihydrogène (réaction iv) qui s'échappe alors sous forme de petites bulles, comme représenté dans le schéma de la Figure 4. Les ions Al^{3+} vont également subir ce flux, sans pour autant réagir. En revanche, les ions chargés négativement O^{2-} et HO^- , issus de l'autoprotolyse de l'eau (réaction ix) vont se diriger vers la surface oxyde/métal, ainsi que les anions issus des acidités successives des acides phosphorique, oxalique et sulfurique (réaction vi à viii).

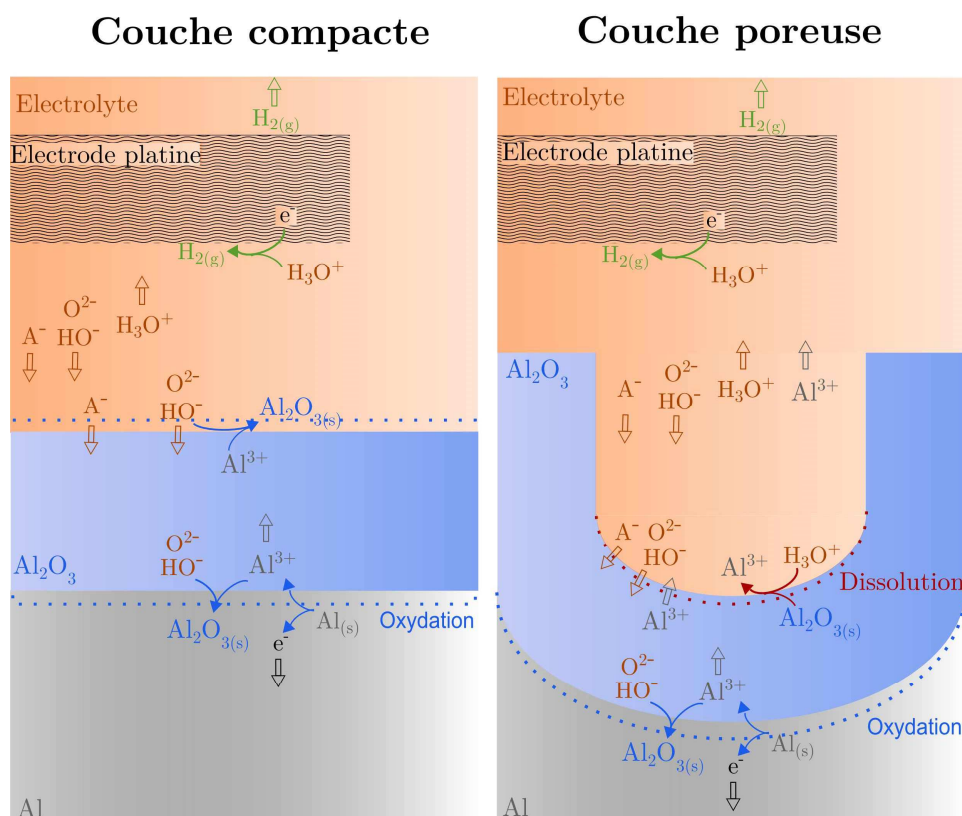


Figure 4 : Schématisation des migrations (flèches vides) et principales réactions (flèches pleines) lors de la formation de couche compacte et poreuse. Les anions de l'électrolyte sont schématisés par A^- , les zones en pointillés sont les zones soumises à la dissolution et à l'oxydation. Les réactions acido-basiques et la formation d'eau par les réactions ne sont pas représentées pour plus de clarté.

Migration des espèces actives dans la couche d'alumine :

A l'opposé, les migrations au sein de l'oxyde d'aluminium, et les mécanismes des réactions ayant lieu aux deux interfaces ont été plus difficiles à appréhender. Entre-autre, il a fallu déterminer si la formation d'alumine (réaction ii et iii) se réalisait, [21] :

- à l'interface oxyde/électrolyte. Les ions Al^{3+} migrent de la zone oxyde/métal vers l'interface oxyde/électrolyte puis réagissent avec les ions oxygène présents dans la solution,
- à l'interface oxyde/métal. Les ions oxygène (OH^- ou O^{2-}) migrent à travers l'épaisseur d'alumine et réagissent avec les ions Al^{3+} formés dans cette zone.

Différentes expériences ont été menées sur l'alumine anodique de régime non-poreux dans un premier temps : les équipes ont d'abord proposé d'utiliser des atomes d'oxygène

radioactif pendant une partie seulement de la réaction, [24]. Après la formation de la couche, ils mesurent la radioactivité tout en gravant l'alumine. Ils obtiennent alors une carte de l'incorporation des atomes d'oxygène en profondeur dans l'alumine. Certains ont ainsi prouvé que les ions Al^{3+} migrent dans la couche d'oxyde et réagissent en surface oxyde/électrolyte, [24]. Cependant, une autre étude a montré que ce sont les ions oxygène qui migrent, [25].

Afin d'approfondir ces premières recherches, un nouveau type d'étude est apparu utilisant des marqueurs chimiques. Il s'agit de déposer des atomes autres que ceux impliqués dans les réactions et de suivre leurs positions par leur radioactivité [26], ou par EDX (*Energy dispersive X-ray*), [15, 18, 19, 23]. Ces atomes sont choisis pour leur absence de réactivité et leur non migration, par exemple le Xénon, [23, 26]. Après l'anodisation, une vue en coupe de l'alumine est observée pour voir où est positionnée la couche de marqueurs :

- si elle est restée en surface, cela signifie que seuls les anions (OH^- , O^{2-} , etc.) ont migré à travers la couche d'oxyde et que celle-ci s'est donc formée par l'interface oxyde/métal,
- si elle est au fond de la couche d'oxyde, alors seuls les cations ont migré et ont réagi en surface de l'oxyde et de l'électrolyte (Al^{3+}),
- si elle est au milieu, et selon sa position, on peut déterminer le ratio des migrations des anions et des cations, [23].

Si le deuxième cas n'a jamais été observé, l'occurrence du premier et du dernier est régi par les conditions d'anodisation. Par exemple une solution à pH neutre de potassium à $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ sous une tension de 100 V (condition du régime non poreux) permet la croissance d'alumine aux deux interfaces, [15]. Dans ces conditions, la totalité des ions Al^{3+} réagissent pour former l'alumine, il n'y a aucun rejet d' Al^{3+} dans la solution, l'efficacité de la formation d'alumine est donc de 100 %, [15]. Cependant avec des pH acides, permettant la formation de couches poreuses, il y a absence totale de réaction de formation d'alumine à la surface oxyde / électrolyte. L'efficacité de formation de l'alumine chute donc car il y a des ions Al^{3+} rejetés dans la solution.

Thompson propose que les structures poreuses sont formées lorsque les conditions anodiques sont telles qu'il n'y a pas de formation d'oxyde par la migration d' Al^{3+} en surface [23]. Selon sa théorie, dans de telles conditions, les chemins de pénétrations qui précèdent la formation des pores ne sont plus bouchés par la formation d'oxyde par éjection d' Al^{3+} , le processus de formation des pores est inévitable dans de telles conditions.

Nous pouvons affirmer qu'il y a migration des espèces HO^- , O^{2-} et Al^{3+} à travers la couche d'oxyde dans le cas de régime poreux et non-poreux, comme schématisé sur la Figure 4. En revanche, en dessous d'un certain pH et d'une densité de courant (qui varient selon l'acide), il y a formation d'une couche poreuse et absence de formation d'oxyde près de l'électrolyte. Au-delà de ces valeurs, c'est une couche compacte (régime non-poreux) qui est formée avec la réaction (plus ou moins efficace) aux deux interfaces. Les deux cas sont schématisés sur la Figure 4.

Migrations d'impuretés :

Grâce aux méthodes de spectroscopie électronique Auger, et spectrométrie de masse à ionisation secondaire, il est possible de détecter la présence d'espèces provenant de l'électrolyte, tel le Bore pour une anodisation dans une solution de Borate, le Phosphore dans

le cas d'une solution de Phosphate, etc. Il est donc possible de réaliser un profil présentant la présence d'incorporation d'espèces électrolytiques dans la couche d'alumine, [19].

La combinaison des deux méthodes permet de savoir si les espèces migrent dans la couche d'alumine ou si elles sont simplement incorporées lors des réactions de formations de l'oxyde à l'interface électrolyte/oxyde, [9]. Typiquement, en ce qui concerne l'aluminium anodique issu du régime non-poreux, la présence d'impuretés peut être due :

- à une incorporation dans l'oxyde formé à l'interface oxyde/électrolyte (les impuretés ne migrent donc pas). Le bore, par exemple, reste dans une zone de la couche compacte très restreinte près de la surface, il est incorporé. En effet, il n'est probablement pas présent sous forme ionique et donc ne migre pas, [19],

- à une migration, plus ou moins prononcée, dans la couche elle-même (sous l'effet du champ électrique). Le phosphore est présent dans une large zone de la couche compacte) il migre donc vers le métal pendant l'anodisation puisqu'il est chargé (il est présent sous forme PO_4^{3-}), [19, 27].

En ce qui concerne l'alumine poreuse seul le deuxième cas est possible car il n'y a pas de formation d'oxyde en surface de l'oxyde, [20]. Nous savons donc qu'il y a migration d'impuretés de l'électrolyte dans la couche d'oxyde que ce soit lors d'un régime poreux ou non poreux, et que la profondeur de ces migrations dépend essentiellement de l'électrolyte, [9, 19, 20, 27, 28]. Ces migrations sont schématisées dans la Figure 4. Des exemples concrets d'épaisseur de pénétration d'impuretés sont donnés dans la partie 1.2.6 et plus particulièrement sur la Figure 6.

Si les migrations en solution sont évidentes, les migrations dans la couche d'oxyde sont plus complexes et dépendent de l'électrolyte et des conditions d'anodisation en général.

1.2.5 Phénomènes à l'origine de la formation des pores

La théorie générale de la croissance des pores fait intervenir plusieurs mécanismes complexes qui ne sont pas tous complètement connus. Les transports d'espèces favorisés le long des lignes de courant intenses et l'augmentation de température localement au fond des pores sont souvent cités. En plus de ces mécanismes reconnus par toutes les équipes spécialisées dans l'alumine poreuse, il existe plusieurs autres théories, par exemple la théorie de la dissolution assistée par champ électrique, [19], et l'organisation en système hexagonal assistée par contraintes (mécaniques), [29-31].

Comme présenté dans le paragraphe 1.2.2, plusieurs groupes ont proposé que des petits chemins de pénétrations apparaissent dans l'alumine pendant les premiers instants de l'anodisation, [15, 23]. Dès que ces chemins existent la densité de courant n'est pas homogène sur toute la surface. En effet, la couche d'oxyde en dessous est plus faible donc la résistivité est moindre à cet endroit. Une autre hypothèse basée sur des défauts de surfaces préexistants sur l'aluminium a été proposée pour l'apparition de variation du champ électrique, [9, 20]. En effet, la présence d'impuretés, de reliefs incluant des joints de grains, stries ou tout autre défaut du fait des prétraitements de surface (polissage mécanique ou électrochimique, gravure, etc.) va impliquer des densités de courant non homogène sur la surface de l'échantillon dès les premiers instants de l'anodisation.

Que ce soit du fait de l'apparition des chemins de pénétration ou de défauts de surface initiaux, la densité de courant est plus élevée à certains endroits, ce qui implique une

migration plus importante des espèces chargées (les lignes de champs électrique dirigées vers les défauts étant plus intense qu'ailleurs). Une schématisation de ces lignes de courant est donnée sur la Figure 5. Elles sont orientées verticalement vers le fond des pores et sont réparties sur la calotte sphérique d'oxyde présent au fond du pore. La dissolution aura lieu préférentiellement à cet endroit car les espèces y migrent plus rapidement. Cependant, la couche d'oxyde sous cette zone sera automatiquement compensée et il faudra de nouveau que la dissolution localisée réapparaisse pour que le processus continue et qu'un équilibre dissolution/croissance de l'oxyde s'établisse.

Certains groupes ajoutent un argument à la dissolution par effet de champ : l'incorporation d'impuretés, [32]. En effet, les variations de champs entraînant des migrations et flux d'espèces, les impuretés et notamment les impuretés hydratées pénètrent dans les zones soumises à ces flux, c'est-à-dire le fond des pores. L'alumine serait alors un composé hydraté, plus facile à dissoudre que l'alumine pure. Le flux et les migrations sous l'effet du champ faciliteraient, de ce fait, la dissolution localisée.

Ces phénomènes ne peuvent pas en eux-mêmes être l'unique cause de la croissance des pores. En effet si la plupart des espèces subissent une migration favorable à la croissance des pores, tels les ions O^{2-} et HO^- dirigés vers les zones de réaction de formation d'alumine, certaines subissent un flux les repoussant de leurs zones de réaction. Par exemple, les ions H_3O^+ sont éloignés de la réaction de dissolution- ceci est schématisé sur la Figure 4.

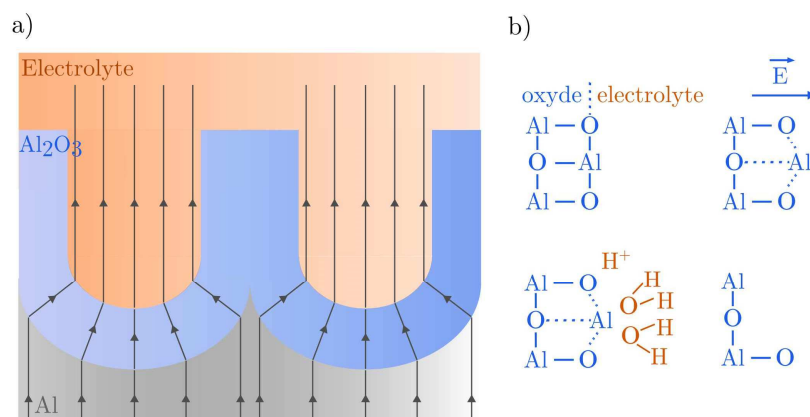


Figure 5 : a) schématisation de la répartition des lignes de champs dans l'alumine poreuse, b) représentation par étapes de la dissolution assistée par champ et par polarisation des liaisons, d'après l'article de O'Sullivan, [9].

Un autre phénomène pourrait expliquer l'augmentation drastique des réactions dans le fond des pores : l'augmentation localisée de la température de l'électrolyte. Les transports sont denses au fond du pore ce qui peut entraîner un échauffement par effet joule. De plus certaines réactions sont exothermiques ce qui augmente d'autant les températures, [19], (bien que cet effet semble de moindre importance par rapport à l'effet de joule, [33]). Le phénomène d'augmentation localisée des températures peut entraîner une autocatalyse des réactions dans ces zones. Certains groupes proposent cette hypothèse comme la seule expliquant la formation des pores dans l'alumine, [34]. Mais les opposants à cette interprétation expliquent qu'il faudrait des concentrations et des températures très hautes pour atteindre les taux de dissolution observés dans le fond des pores. Par exemple, avec l'acide sulfurique à $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$, à une température de 21°C et une densité de courant de

200 $\text{Å} \cdot \text{m}^{-2}$, la dissolution est de $372,5 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ au fond des pores contre moins de $0,1 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ pour une dissolution purement chimique, [35]. Selon leur estimation, il faudrait atteindre une concentration de 51 % en acide et une température de 124°C au fond des pores pour maintenir une dissolution aussi rapide, [34, 35]. Bien que le phénomène semble exister [36, 37], la théorie de la seule activation par échauffement chimique semble compromise : des conditions aussi dures n'ayant jamais été observées, [33]. Elle peut être un facteur participatif dans la dissolution de l'alumine non-unique. Notamment elle participerait à la transformation des chemins de pénétration en embryons de pore lors de la croissance, [38].

La théorie de la dissolution localisée assistée par le champ électrique avance également une autre hypothèse : la polarisation des liaisons Al-O du fait de l'augmentation de champ dans le fond du pore, [9]. En effet selon Xu, et coll., [15], l'électrostriction (la modification de la forme d'un matériau sous l'effet d'un champ électrique) atteint la valeur de $19 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ dans le fond des chemins de pénétration contre seulement $21 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ entre ces chemins. Cette électrostriction serait à l'origine de la polarisation des liaisons Al-O proches de l'interface électrolyte/alumine, l'atome d'oxygène serait attiré vers la couche d'oxyde, et l'atome d'aluminium vers l'électrolyte, [9]. La liaison Al-O étant plus fortement polarisée, l'énergie de liaison des deux atomes serait diminuée ce qui favoriserait la réaction de rupture de cette liaison, donc la dissolution. De plus, les atomes d'aluminium seraient solvatés (entourés de molécules d'eau) donc en contact avec les réactifs, [9]. Une schématisation de ce phénomène est proposée sur la Figure 5. Le groupe annonce un taux de dissolution de l'alumine par l'acide de $300 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ dans les zones de plus fort champ comparé à un taux de $1 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ sans champ électrique, [19]. En combinaison avec un échauffement local des températures et la migration dense des espèces en direction du fond du pore, ce phénomène a été cité de nombreuses fois dans les articles pour justifier de la dissolution localisée, [9, 19, 38, 39]

Le dernier facteur qui a été identifié comme moteur potentiel de la croissance des pores est lié aux contraintes mécaniques. Elles sont plutôt citées comme responsables de l'organisation en réseau hexagonaux que comme théorie de la dissolution localisée, [29-31]. En partant de l'observation de l'organisation progressive des pores au fil de l'anodisation en réseau hexagonal, [29], et de l'expansion volumique de l' Al_2O_3 par rapport à l'Al, [22], le groupe de Gösele propose l'hypothèse de l'auto-organisation des pores du fait de contraintes mécaniques et de stress des matériaux importants, [22, 29-31].

L'ensemble de ces théories ne sont pas forcément incompatibles, la vérification scientifique de chacune se heurte souvent aux difficultés d'effectuer les mesures pendant la croissance ou sur des zones aussi précises.

1.2.6 Cellule de la structure poreuse

La cellule unité de l'alumine poreuse correspond à l'unité de répétition de la structure poreuse, telle la maille d'une structure cristalline. Elle comprend un pore vertical entouré de sa couche d'oxyde en forme hexagonale ainsi que la calotte sphérique d'oxyde présente sous le fond du pore. Une cellule est représentée sur la Figure 6 a) et b), avec représentation de la vue en coupe et de la vue par-dessus. Par répétition de cette unité, nous obtenons la structure hexagonale poreuse.

Afin de définir les caractéristiques de la structure globale, nous identifions 6 paramètres de la cellule représentée sur la Figure 6 a) et b) :

- la profondeur du pore, h , distance de la surface de l'alumine au fond du pore. Cette distance dépend de l'avancement de la réaction donc entre autre du temps d'anodisation, [5],
- le diamètre du pore, d , ou plus précisément le diamètre en surface du pore. Ce diamètre est constant du haut en bas du pore dans des conditions constantes d'anodisation (sauf conditions spécifiques, [40]), [3]. Ce diamètre dépend principalement de l'acide utilisé (sulfurique < oxalique < phosphorique, [3]),
- la couche barrière, b , c'est-à-dire la couche d'oxyde présent sous le pore. Elle est similaire à la couche barrière obtenue lors de la formation d'oxyde d'aluminium en couche compacte. Elle représente la distance à travers laquelle l'ion métallique peut pénétrer dans son oxyde sous l'influence de la tension. Par conséquent, cette épaisseur varie linéairement en fonction de la tension appliquée, [16]. En effet, plus la tension est grande, plus de l'énergie est donnée aux espèces et plus la couche barrière est épaisse,
- l'épaisseur de la paroi d'oxyde de la cellule d'alumine, W_w , correspond à la moitié de la paroi totale entre deux pores. Cette épaisseur est directement liée à la couche barrière, sans pour autant être égale, [3, 9],
- la distance inter-pore, a , ou encore le diamètre du cercle inscrit dans l'hexagone d'oxyde, schématisé dans la Figure 6 a). Elle dépend directement du diamètre du pore et de l'épaisseur de la couche barrière. Elle est donc également proportionnelle à la tension appliquée, [3, 9],
- l'angle θ , correspond à l'angle de la fraction de la calotte d'oxyde au fond du pore, un angle de 180° correspond à une calotte en demi-sphère et un angle plus faible, une fraction plus petite de sphère, [9]. Plusieurs exemples d'angle sont représentés sur la Figure 6 c).

Taille de la cellule :

La dépendance entre la tension appliquée pendant l'anodisation avec l'épaisseur de la couche barrière et par conséquent la taille de la cellule était connue depuis les premières observations de l'alumine poreuse, [41], les premières équipes qui ont prouvé la dépendance linéaire sont :

- l'équipe de Keller, rapport de $2,2 \text{ nm.V}^{-1}$ pour le diamètre interne de la cellule, [3],
- O'Sullivan annonce que cette valeur dépend sensiblement de l'acide utilisé, avec un rapport de $2,48 \text{ nm.V}^{-1}$ pour l'acide oxalique et $2,65 \text{ nm.V}^{-1}$ pour l'acide phosphorique, [9],
- Gösele et coll., propose un unique rapport de $2,5 \text{ nm.V}^{-1}$, [42].

Cette dernière valeur a fait consensus pour les autres équipes et est largement utilisée maintenant [42-44]. Il faut cependant prendre des précautions car de nombreuses études ont prouvé que l'épaisseur de la couche barrière ne dépend pas uniquement de la tension, mais également d'autres paramètres tels le type d'acide, la concentration, [9, 35, 45]. Ce rapport semble donc une bonne première approximation qu'il est parfois nécessaire de réajuster selon les conditions d'anodisation.

Épaisseur de la paroi :

L'épaisseur de la paroi de la cellule est plus faible que l'épaisseur de la couche barrière dans le fond du pore. Ces observations ont été réalisées dès les premières analyses de ce matériau, le rapport a d'abord été mesuré par l'équipe de Keller, [3], avec des valeurs entre 0,83 et 0,91 plus faibles pour l'épaisseur des parois. Hunter annonce une valeur autour de 0,83, [16], O'Sullivan, une valeur de 0,71, [9]. Le fait que ces deux valeurs ne soient pas égales signifie que le front de propagation de l'alumine n'est pas un assemblage compact (donc hexagonal) d'exactes demi-sphères, mais plutôt de calottes sphériques dont l'angle ω est constant à $\cos^{-1}(0,71)$ selon l'équipe de O'Sullivan, [9]. Le schéma de la Figure 6 c) montre bien la raison donnée par O'Sullivan sur l'impossibilité d'avoir un angle ω de 180° , donc des demi-sphères pour le fond du pore. En effet, si c'était le cas, à la jointure des demi-sphères, les lignes de champ seraient composées de seules composantes horizontales et opposées. Les transports d'ion seraient quasi nuls dans ces zones et les réactions très faibles. Si en revanche, l'angle θ est non nul, la composante verticale va aider à la croissance globale de l'oxyde. La valeur calculée serait un optimum entre le recouvrement des parois et la composante nécessaire à la croissance globale.

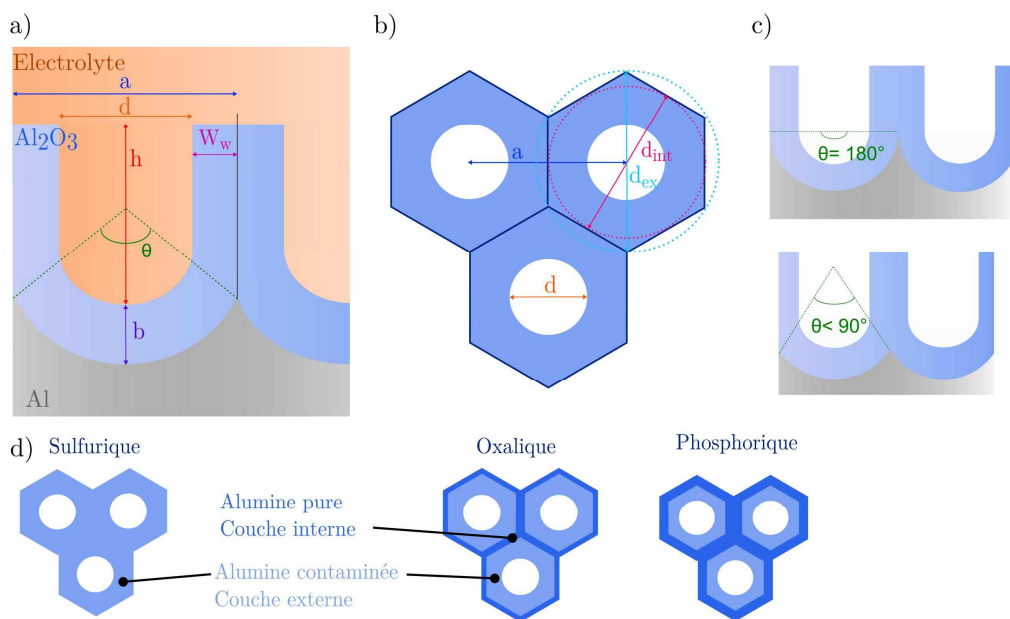


Figure 6 : Schématisation de la cellule de l'alumine a) vue en coupe, b) vue de dessus, c) variation de l'angle θ , tiré de l'article de O'Sullivan, [9], d) schématisation de la couche interne et externe de l'alumine pour l'acide sulfurique, oxalique et phosphorique, d'après l'article de Thompson, [20].

Couche interne/ couche externe :

L'étude de la couche d'alumine menée par Thompson et coll., [28], a montré que la compacité de l'alumine augmente plus on s'éloigne du pore, et que la quantité d'espèces de l'électrolyte diminue plus on s'éloigne du pore. Plus tard, en 1981, cette même équipe puis d'autres, ont montré qu'il existait deux types d'alumine dans la cellule électrochimique, [15, 27]. Une zone interne, chargée en anions, et à travers laquelle, le courant passe plus facilement (qui se dissout plus facilement). Une zone externe constituée d'alumine relativement pure, plus compacte et à travers laquelle la résistivité au courant est plus forte.

Plus précisément ils ont établi qu'il existait des différences dans la taille de ces zones selon l'acide utilisé. Les différentes épaisseurs de l'alumine interne et externe sont schématisées sur la Figure 6 d). Avec l'acide sulfurique, il n'existe que la couche interne, pour l'acide oxalique la couche interne est très grande et la zone d'alumine pure relativement fine. L'acide phosphorique présenterait une couche d'alumine légèrement plus importante que l'acide oxalique, et par conséquent une couche d'alumine contaminée plus faible (ratio de la couche interne sur la couche totale de 0,1 pour l'acide oxalique et 0,4 pour l'acide phosphorique, [46]). Le groupe explique également par ce biais, les différences observées dans les temps d'anodisation et dans les densités de courants. En effet, l'alumine obtenue par acide sulfurique est plus rapide et possède une densité de courant plus importante que l'acide oxalique et que l'acide phosphorique. Ils proposent comme explication que la couche barrière pure constitue une zone plus isolante électriquement que la couche barrière contaminée, et que celle-ci ne peut se former que par une avancée lente des réactions. Des travaux plus récents ont même prouvé l'existence d'un troisième type d'alumine dans la couche barrière possédant une vitesse de dissolution différente de la couche interne et externe, [47]. Celui-ci apparaît dans des conditions d'anodisation (tension, concentrations) spécifiques.

Défaut dans la couche d'alumine :

Certaines équipes ont également observé qu'il pouvait y avoir des trous, ou défauts, dans l'alumine à la jonction de trois cellules, dans la zone plus pure, [48]. Ces défauts apparaissent dans le cas de l'utilisation d'acide phosphorique. Ce sont la plupart du temps de longs et fins trous allant de la zone pure en alumine vers le centre du pore. L'équipe avance la présence de petits claquages entre la surface métallique et la base du pore pour justifier de la formation de ces trous dans l'alumine, [48].

La cellule de l'alumine peut se décrire par des paramètres relativement simples à déterminer, auxquels il faut ajouter le rapport de la couche interne/ couche externe. Tous ces paramètres dépendent directement des conditions d'anodisation.

1.2.7 Résumé

L'alumine nano-poreuse est donc un matériau dont la formation est régie par des mécanismes complexes. Cependant, sa formation se déroule en une succession d'étapes qu'il est possible de distinguer grâce à la courbe $i(t)$. Par ailleurs, au travers la description des réactions, les migrations des espèces et les mécanismes mis en jeux, nous comprenons parfaitement l'intérêt de ce matériau dont l'ensemble des caractéristiques sont déterminées et peuvent être contrôlées par les conditions d'anodisation.

1.3 Influences des paramètres de l'anodisation

Les principaux paramètres d'influence sur l'anodisation ont été identifiés dès les premières études sur l'alumine poreuse, [35], ils sont au nombre de 5 : le type d'électrolyte, la concentration de l'électrolyte, la température de l'électrolyte, la tension appliquée et le temps. Cependant ces paramètres ne sont pas tous indépendants, ils sont même tous plus ou moins liés, [35]. Nous allons voir dans cette partie les paramètres à ajuster pour obtenir une couche poreuse avec des caractéristiques définies.

1.3.1 Type d'électrolyte

Le type d'électrolyte a une grande influence sur l'anodisation et en premier lieu sur le type d'alumine anodique obtenue. En effet, selon le choix de la solution ou de son pH, nous obtenons une alumine en couche compacte ou en couche poreuse. Voici une liste, non exhaustive, d'acides ou de solutions permettant d'obtenir :

- un régime non poreux : les solutions proches d'un pH neutre, [23], telles les solutions phosphoriques neutres, le tri-ammonium de borate, [49], l'acide sulfosalicylique, [50], le tungstate de sodium, [17], l'acide tartrique neutre, [6], etc.,
- un régime poreux : les solutions acides en général ($\text{pH} < 4$, [51]), tels les acides sulfurique, oxalique, phosphorique, chromique, [6], citrique, tartrique, malique, maléique, glycolique, certaines solutions alcalines, [23], etc.

Certains groupes annoncent également un effet de l'acide utilisé sur la qualité de l'auto-organisation des pores. Les acides sulfurique, oxalique, phosphorique sont plus couramment utilisés que les acides citrique, maléique, malonique, tartrique, etc., du fait de la meilleure auto-organisation des pores avec ces premiers, [52, 53].

Le type d'électrolyte a également une forte influence sur la densité de courant du régime stationnaire (stade IV et V). Cet effet est plus technique mais a cependant des conséquences pratiques importantes. En effet, chaque acide possède sa propre conductivité (par migration des ions) et son propre pouvoir de dissolution, c'est l'équilibre de ces facteurs qui va influencer sur le courant du régime stationnaire. Ainsi, l'acide sulfurique aura une densité de courant plus forte que l'acide oxalique et que l'acide phosphorique. Comme l'augmentation de la tension appliquée pendant l'anodisation implique une augmentation de la densité de courant également (cf. paragraphe 1.3.1), la conséquence principale est que chaque acide sera utilisé préférentiellement dans une gamme de tension adaptée à ses propriétés. En effet, une trop grande densité de courant implique une réaction trop rapide ou trop violente ce qui baisse la qualité de l'organisation des pores ou même endommage l'alumine et l'aluminium en créant des larges zones de défauts appelées « brulures » (phénomène dit *burned*), [45, 54]. Au contraire, une trop faible densité de courant entraîne quant à elle, des temps de réaction extrêmement longs. Cette dernière augmentant avec la tension, il faut utiliser les acides avec une moins grande densité de courant aux fortes tensions et les acides avec une grande densité de courant aux faibles tensions.

Par ailleurs, il semble possible d'établir un parallèle entre la densité de courant et la constante d'acidité de l'électrolyte. En prenant l'exemple de l'acide sulfurique, qui possède des densités de courant très élevées, il sera utilisé préférentiellement pour des petites tensions entre 7 et 70 V avec un optimum d'auto-organisation à 25 V (tension qui permet d'obtenir la meilleure organisation des pores), [45, 53, 55]. Il possède la constante d'acidité la plus forte : $\text{pK}_a = -3$. L'acide oxalique, utilisé pour des tensions entre 40 et 160 V (avec un optimum à 40 V), possède des densités de courants élevées, [45, 53, 55], et une constante de première acidité de 1,2. L'acide phosphorique est utilisé entre 60 et 235 V avec un optimum à 170 V, il possède des densités de courant moyennes et sa constante d'acidité est de 2,12, [42, 45, 53, 55]. Pour des tensions plus importantes encore, l'utilisation d'acide tartrique, malique ou citrique est suggérée et leurs constantes d'acidité sont également plus élevées, [45, 53, 55]. Les valeurs des domaines de tensions, des pK_a et une évaluation de la densité de courant sont présentées pour quelques acides dans le Tableau 1, [45, 53, 55]. Mis à part l'acide glycolique,

les acides suivent la relation : plus l'acide est fort plus la densité de courant est élevée et le domaine de tension d'utilisation vers des valeurs faibles. Un acide fort possède un fort pouvoir de corrosion, donc les réactions sont plus importantes et la densité de courant plus élevée.

Les gammes d'utilisation décrites ci-dessus ne sont cependant pas fixées, il est possible d'utiliser les acides au-dessus de ces gammes en diminuant la densité électrique soit par l'utilisation de concentration d'acide très faible (cf. paragraphe 1.3.4), soit en baissant la température de l'électrolyte (cf. paragraphe 1.3.3). Certains acides peuvent être utilisés à de relatives fortes concentrations ou températures et pour des tensions plus élevées que la gamme nominale, la densité de courant sera alors très élevée. Nous nous situons alors près de la valeur de densité de courant de « rupture », où les phénomènes dits de « brulure » de l'aluminium apparaissent, nous parlons alors d'anodisation « dure » (*hard anodisation*), [55, 56]. Les conditions d'anodisation sont alors très différentes, ce qui a des conséquences sur les paramètres de la cellule. Par exemple le diamètre des pores peut être beaucoup plus faible, et la composition de l'oxyde différente. A l'opposé, nous parlons d'anodisation « douce » (*mild anodisation*) si les conditions sont nominales ou de tension plus faible. Grace à ces propriétés, des systèmes avec des pores de diamètres variables dans l'épaisseur de l'alumine ont été obtenus en alternant une anodisation douce et une anodisation dure, [55, 57].

Acide	Formule	pka _s	Domaines de tension (V)	Tension d'auto-organisation (V)	Densité de courant
Sulfurique	H ₂ SO ₄	-3 / 1,9	8 - 70	25	très élevée
Oxalique	(COOH) ₂	1,2 / 4,3	40 - 160	40	élevée
Glycolique	HO-CH ₂ -COOH	3,83	60 - 150	-	faible
Phosphorique	H ₃ PO ₄	2,12 / 7,21 / 12,67	60 - 235	170	moyenne
Tartrique	(CHOH) ₂ -(COOH) ₂	2,89 / 4,40	195 - 240	195	faible
Citrique	C ₃ H ₄ OH-(COOH) ₃	3,13 / 4,76 / 6,40	240 - 370	240	faible
Malique	C ₂ H ₂ OH-(COOH) ₂	3,40 / 5,20	220 - 450	-	faible

Tableau 1 : Quelques acides utilisés pour la formation d'alumine anodique et leur domaine d'utilisation, [45] (avec la tension de meilleure auto-organisation, [53]), les pKa de première, deuxième et troisième acidités et une évaluation de la densité de courant.

Les acides ont également une influence sur le diamètre et la forme des pores : l'acide sulfurique va former des diamètres plus petits et des pores plus cylindriques que l'acide oxalique et que l'acide phosphorique [6, 27]. Si les diamètres et la forme des pores de l'alumine peuvent être adaptés après l'anodisation par une attaque acide anisotrope (par exemple dans l'acide phosphorique) l'électrolyte va déterminer le diamètre minimal accessible. Ainsi, l'acide sulfurique permet d'obtenir des diamètres autour de la dizaine de

nanomètres, l'acide oxalique, environ 30 nm et l'acide phosphorique de l'ordre de la centaine de nanomètres, [42].

Le dernier effet, déjà décrit dans le paragraphe 1.2.6 sur la Figure 6, concerne le rapport de l'épaisseur de la couche interne de l'alumine sur la couche externe. La conséquence est que la vitesse de dissolution de chaque type de couche n'est pas identique et des précautions sont à prendre lors de l'agrandissement des pores.

1.3.2 Tension d'anodisation

Comme cela a été décrit dans la partie théorique du paragraphe 1.2.6, la principale influence de la tension sur l'alumine poreuse est la taille de la couche barrière, et par conséquent sur l'épaisseur de la paroi des pores et enfin sur la période du réseau poreux a . Cette dépendance linéaire a été découverte dès les premières observations de l'alumine anodique. Elle en fait un des principaux intérêts scientifiques et avantages techniques de ce matériau. Si la valeur du ratio dépend également de l'acide, [45], de la concentration d'acide, [9, 35], et de la température, [9], la valeur de $2,5 \text{ nm.V}^{-1}$ est souvent citée et semble être la référence (concentrations de 3 wt%, et une température ambiante de l'électrolyte), [42]. Pour illustrer cette dépendance, le graphe représentant la variation de la période moyenne en fonction de la tension pour divers acides recopiés de l'article de Chu, [45], est présenté en Figure 7, avec la droite $y = 2,5 x$ en pointillés. Nous pouvons observer que la plupart des points se situent autour de la droite et donc en conclure que l'approximation d'un ratio à $2,5 \text{ nm.V}^{-1}$ proposée par l'équipe de Gösele est validée, [42].

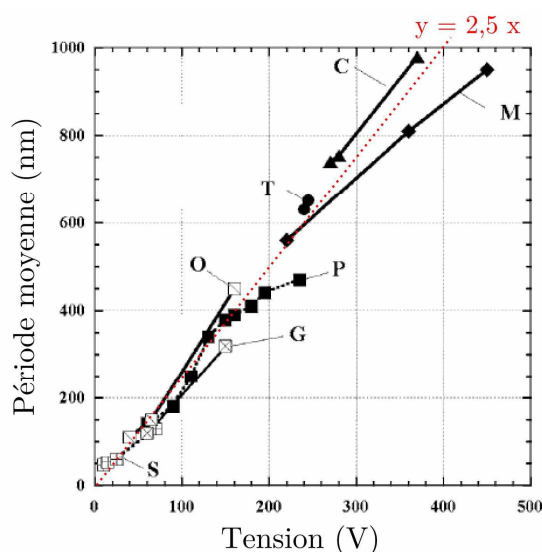


Figure 7 : période moyenne du réseau de pores en fonction de la tension d'anodisation pour différents acides, recopié de l'article [45]. Les concentrations et températures ne sont pas communiquées. S : acides sulfurique, G : glycolique, O : oxalique, P : phosphorique, T : tartrique, M malique, C : citrique.

Tout comme le type d'acide, la tension influe également sur la densité de courant, avec les mêmes conséquences décrites au paragraphe 1.3.2 sur la vitesse de réaction et la qualité de l'alumine. Plus la tension est grande, plus la densité électrique est forte, et plus la réaction est rapide et les conditions d'anodisation dure, [58]. Cette dépendance est peu discutée dans la littérature à ma connaissance, puisque ce sont plutôt les conséquences de

cette densité électrique qui sont intéressantes d'un point de vue pratique. Nous retiendrons donc qu'il faut éventuellement modifier l'acide utilisé vers un acide de moins grande réactivité, ou baisser la concentration ou la température de l'électrolyte aux fortes tensions.

Une dernière conséquence du choix de la tension est la modification des diamètres des pores. Les premières équipes ayant travaillé sur l'alumine telle celle de Keller, [3], affirme qu'il n'y a aucun lien entre la tension d'anodisation et le diamètre des pores. Cependant d'autres équipes comme O'Sullivan et coll., annoncent qu'une forte tension entrainerait une dissolution favorisée et donc des diamètres de pores plus larges, [9]. Plus récemment, des études prouvant cet effet ont été publiées, avec une variation de 15 nm du diamètre entre 20 V et 50 V à 20°C [58]. En résumé, si cet effet semble exister, la variation reste relativement faible.

Nous retiendrons donc principalement de l'effet de la tension : une dépendance linéaire de la couche barrière et donc de la période du réseau, une forte variabilité de la densité de courant avec la tension, et une faible variation des diamètres des pores.

1.3.3 Température de l'électrolyte

Un effet important de l'augmentation de la température est l'augmentation de la densité de courant, et donc par conséquent de la cinétique de l'anodisation, [35, 39, 58]. En effet une augmentation de la température de l'électrolyte va d'une part accélérer les migrations d'espèces (donc le passage du courant) et accélérer les réactions chimiques. Ce facteur est utilisé par exemple pour limiter la vitesse de réaction lorsque de grandes tensions sont nécessaires, par exemple pour une anodisation à 180 V une température très basse, proche de 0 °C, sera meilleure, [59].

Certains groupes annoncent un effet de la température sur l'auto-organisation hexagonale des pores, [22, 39, 60]. Un optimum autour de 15 / 17 °C pour l'acide oxalique 3 wt% à 40 V permettrait d'obtenir la meilleure organisation des pores. Cependant ces études ne prennent bien souvent pas en compte le fait que la vitesse de réaction augmente, et que donc pour un même temps donné, la couche poreuse sera bien plus importante pour une température plus élevée. De ce fait et comme nous savons que les pores tendent à s'organiser au fur et à mesure que la couche s'épaissit, il est effectivement logique que l'organisation soit meilleure à 17 °C qu'à 5 °C. La raison, cependant, ne réside pas dans l'augmentation de la température, mais dans un avancement de la réaction plus grand à plus grande température. Au-delà de cette température, la vitesse d'anodisation est très importante et nous tendons à se rapprocher de conditions d'anodisation dites « dure » (hard anodisation). Certains annoncent une organisation moindre dans ces conditions, [22, 39, 60], d'autres meilleure, [61, 62].

De plus, l'effet de la température de l'électrolyte sur les caractéristiques de la cellule d'alumine a été controversé. En effet dans les premières années de l'étude de ce matériau, l'équipe de Keller disait qu'il n'influe pas sur le diamètre des pores et la couche barrière, [3]. En revanche, d'autres équipes telle celle de Hunter, [35], ont montré que la température faisait sensiblement diminuer le ratio de l'épaisseur de la couche barrière en fonction de la tension, donc la taille de la cellule. O'Sullivan, [9], confirme ce résultat en affirmant que la température fait nettement diminuer la couche barrière. En revanche, selon ses expérimentations, le diamètre des pores ne semble pas bouger avec la température.

Les effets de la température sur les caractéristiques de la cellule d'alumine sont restés assez controversés : certains observent une augmentation des diamètres avec la température de l'ordre de la 20^{aine} de nanomètres pour une température variant de 20 à 50 °C, [58]. Quant à la variation de la distance inter-pore, certains n'annoncent pas d'effet net, [39, 58], d'autre une faible diminution avec l'augmentation de la température, [35, 63]. Il ne semble pas qu'il y ait un comportement clair qui se dégage dans la littérature. Nous pouvons simplement affirmer que s'il y a un effet de la température, celui-ci reste relativement faible face à l'effet, par exemple, de la tension ou du type d'acide.

En conclusion sur l'effet de la température, nous retiendrons l'effet notoire sur la densité de courant et donc sur la rapidité de l'anodisation. La température influe également sur les caractéristiques de la cellule et l'organisation générale, mais dans une moindre mesure.

1.3.4 Concentration ou pH de l'acide

Avec le même acide, selon son pH, il est possible de varier d'un régime poreux à non poreux. Takahashi et coll., [51], fait varier le pH d'une solution de phosphate à partir du triacide H_3PO_4 , et en neutralisant les 3 sites acides successivement par NH_4 ($(NH_4)H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$ et $(NH_4)_3PO_4$). Le pH varie alors entre 1,7 et 9,3. En fonction de l'acidité de la solution, il obtenait une couche type couche compacte, pour les solutions de pH supérieur à 4,4, et une couche poreuse pour les pH inférieurs à 2,4, [51]. D'autres équipes, Xu en 1985, ont montré les même résultats avec le phosphate : le pH neutre de la solution rend la dissolution par l'électrolyte quasi inexistant donc permet la création d'une couche compacte [15]. Nous voyons donc que le pH de l'acide influe sur le type même de la couche finale obtenue.

Les études des effets de la concentration de l'acide sur les différents paramètres de la cellule de l'alumine montrent plusieurs influences plus ou moins importantes. La première concerne la densité de courant et donc la vitesse d'anodisation, [35]. Tout comme pour la température, l'augmentation de la concentration de l'acide implique une augmentation de la réactivité et des migrations, donc de la vitesse d'anodisation. Plus la concentration est forte, plus nous nous dirigeons vers une anodisation « dure » et donc vers les mêmes conséquences décrites au paragraphe 1.3.1 : les diamètres des pores sont plus petits, [55, 57, 64], le risque de « brulure » est plus grand, [45, 54], l'auto-organisation est atteinte plus rapidement, [39]. En revanche, l'effet sur l'épaisseur de la couche barrière est plus délicat, selon O'Sullivan ou Hunter, il diminue pour les concentrations d'acide phosphorique entre 0,4 et 2,5 mol.L⁻¹, [9, 35]. Cependant d'autres études ont montré une absence de dépendance de l'épaisseur de la couche barrière avec la concentration, [63].

1.3.5 Temps d'anodisation

Le temps d'anodisation est l'un des seuls paramètres ne dépendant d'aucun autre : il est décidé par l'expérimentateur. Il est proportionnel à la couche d'oxyde poreux final, plus le temps est grand, plus l'épaisseur est grande. Par ailleurs, il influe également sur le degré d'organisation des pores, plus l'anodisation est longue plus l'organisation des pores sera proche du système hexagonal compact idéal, système d'organisation géométrique le plus naturel pour la croissance de cylindres dans une couche. Le premier groupe qui a montré que l'organisation de surface de l'alumine n'est pas le même que celui au fond de l'alumine (il

n'est pas hexagonal en surface, mais est hexagonal par domaine sur le fond des pores) est le groupe de Booker en 1957,[5].

Cependant, si le temps est indépendant des autres paramètres, la vitesse d'anodisation, elle, est intimement liée à la densité de courant moyenne pendant la réaction. Elle augmente proportionnellement à la densité de courant. La densité de courant elle-même est dépendante de l'ensemble des autres paramètres majeurs de l'anodisation, soit :

- la température ; paramètre de plus grande influence, [58],
- la concentration de l'acide ; variations moindres et plus complexes avec un pic pour l'acide sulfurique vers 18 wt%, [35],
- le type d'électrolyte ; variation importante,
- la tension, [35, 58],
- des paramètres mineurs, par exemple de la vitesse d'agitation.

Pour atteindre une certaine épaisseur ou une certaine organisation de la couche poreuse, il faudra donc dans un premier temps déterminer la vitesse d'anodisation, dépendante de l'ensemble des autres paramètres de l'anodisation. Le temps d'anodisation sera déterminé en fonction de la vitesse et de l'épaisseur ou le degré d'organisation voulu.

1.3.6 Récapitulatif

Le schéma récapitulatif des effets des différents paramètres est proposé en Figure 8. Il reprend les 4 paramètres de l'anodisation dépendants entre eux (en bleu clair à gauche) et leurs effets successifs sur d'autres paramètres de l'anodisation (cadre bleu-vert foncé) puis sur les paramètres de la couche poreuse (cadre vert). Une flèche en trait plein représente un effet confirmé dans la littérature d'une augmentation du paramètre initial vers une augmentation du paramètre à la pointe de la flèche. Une flèche en pointillés correspond à un effet controversé, et une flèche rouge à un effet inverse (augmentation vers diminution).

A ces paramètres interdépendants, deux paramètres indépendants ont également été représentés (cadre bleu-vert, foncé), le temps d'anodisation (décrit au paragraphe 1.3.5), et l'agrandissement des pores, (gravure chimique post-anodisation). L'attaque isotrope dans un acide (tel l'acide phosphorique) permet d'adapter le diamètre des pores, avec un diamètre minimal déterminé par les conditions d'anodisation.

Ainsi, grâce à ce schéma, il est possible d'identifier rapidement quels paramètres sont à modifier pour obtenir telle conséquence sur l'alumine. Il est à noter que ne sont représentés ici que les paramètres de l'anodisation de plus grande influence, et que d'autres paramètres existent, telle la vitesse d'agitation, par exemple, [65]. Ces paramètres possèdent une influence mineure et ne sont pas détaillées ici.

Un paramètre de l'alumine n'a pas été décrit dans les paragraphes 1.3.1 à 1.3.5, c'est l'expansion volumique. En effet, il semble que la tension, la température, la concentration et l'électrolyte aient une influence sur ce paramètre, mais la littérature sur ce sujet reste peu fournie, [22].

Nous pourrions retenir de l'influence des paramètres d'anodisation les raccourcis souvent effectués dans la pratique : la période du réseau est déterminée par la tension (2,5 nm.V⁻¹). La tension détermine l'acide utilisé (Tableau 1), sa concentration et sa température. Le diamètre des pores est déterminé par l'agrandissement, et enfin l'épaisseur par le temps d'anodisation.

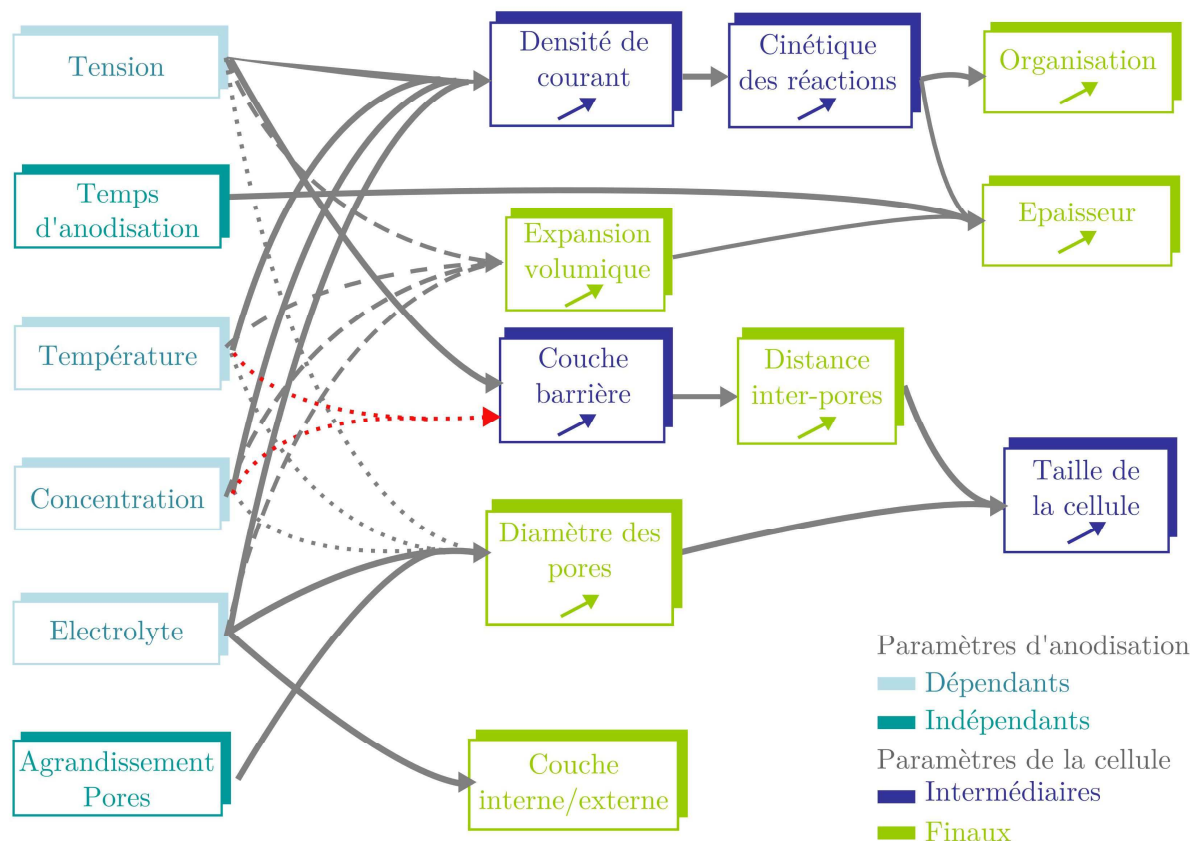


Figure 8 : Schéma récapitulatif des influences des paramètres de l'anodisation (cadre bleu) entre eux, puis sur les paramètres de la couche poreuse (cadre vert). Une flèche noire traduit l'implication d'une augmentation des deux paramètres impliqués, une flèche rouge, une diminution vers une augmentation. La flèche pointillée correspond à un effet controversé. Le cadre vert d'eau, des paramètres indépendants, ou post anodisation.

L'alumine anodique est donc presque totalement versatile : la période peut varier de 20 nm à plus de 1000 nm, les diamètres de la dizaine de nanomètre à 90 % de la période. L'épaisseur, donc le rapport d'aspect profondeur des pores sur leurs diamètres, est illimitée. Toutes ces caractéristiques adaptables en fonction des conditions d'anodisation font de l'alumine un matériau performant et parfaitement adapté à de nombreuses applications.

1.4 Techniques de fabrications

Les premiers groupes travaillant sur l'alumine poreuse, n'avaient pas le matériel actuel d'observation de systèmes à l'échelle nanométrique, ils pensaient que celle-ci était parfaitement hexagonale du haut en bas de la couche d'oxyde, [3, 16]. Cependant l'amélioration des techniques d'observation des micro et nanostructures a rapidement amené à montrer que cette organisation des pores était loin d'être hexagonale à la surface, mais qu'elle s'améliorait au fil de l'anodisation pour arriver à des organisations plus hexagonales, comme l'équipe de Booker l'a démontré, [5]. En réalité, il a fallu des années de recherche, et l'émergence des nanotechnologies, pour parvenir à réaliser les organisations hexagonales parfaites que les premiers chercheurs avaient initialement envisagées.

1.4.1 Technique de simple anodisation

La technique dite de la simple anodisation est la technique historique de fabrication de l'alumine poreuse. Elle a été découverte dans les années 1920, et a longtemps été la seule technique existante, jusque l'invention de la double anodisation en 1995, [3, 9]. Cette simple anodisation consiste à anodiser en une seule étape la feuille d'aluminium, ou la couche d'aluminium déposée sur un substrat. Comme décrit dans la partie 1.2.2 et plus particulièrement sur la Figure 3, les pores s'initient sur les défauts de surface et aléatoirement en surface, puis grandissent avec la couche d'alumine. Au fur et à mesure que la couche d'alumine s'épaissit, les pores s'organisent en un système hexagonal compact par domaine, [5, 22, 66].

Cette technique offre l'avantage d'être très simple à mettre en œuvre car elle ne nécessite aucune autre étape de fabrication. Elle est donc rapide et peu coûteuse. En revanche, elle ne permet pas d'obtenir une organisation des pores. De plus la dispersion des diamètres des pores est très élevée.

Afin d'améliorer la qualité de l'organisation de l'alumine, les chercheurs ont proposé de supprimer tous les défauts en surface de l'aluminium. Les pores pourraient ainsi s'initier d'une manière plus homogène et répartie. Les chercheurs ont donc amélioré la planéité de la surface de l'aluminium avant l'anodisation (le moins possible d'impuretés et de défauts de surface). Trois techniques de polissage sont possibles : le polissage mécanique, chimique et électrochimique. Le premier a rapidement été éliminé, car l'aluminium étant un métal mou, le polissage mécanique est limité en terme de performance, [67]. Il est souvent utilisé comme étape de pré-polissage. Le polissage chimique est relativement peu utilisé, bien qu'il donne des résultats corrects, [68]. Le polissage électrochimique est largement répandu, [29, 53, 69]. Diverses solutions peuvent être utilisées, tels un mélange d'acide phosphorique et sulfurique, [29], un mélange d'acide phosphorique, sulfurique et nitrique, [53], ou encore une solution d'acide perchlorique et de méthanol, [69]. Sur la Figure 9, un exemple de la face arrière d'alumine obtenue sans, en a), et avec, en b), électro-polissage. On observe une bonne amélioration de la qualité de l'organisation des pores, et l'absence de joint de grain de l'aluminium.

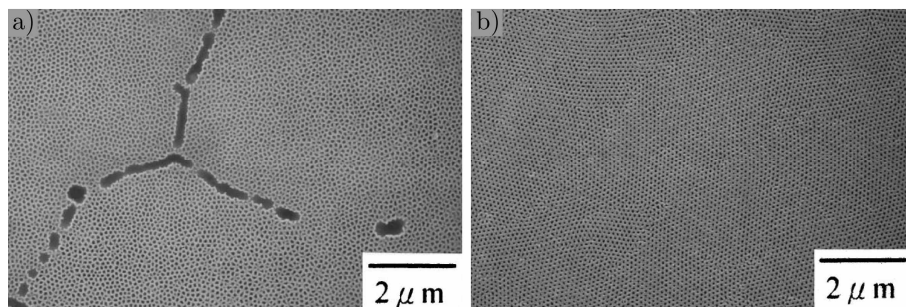


Figure 9 : Image MEB de la face arrière de couche d'alumine poreuses a) sans électro-polissage, b) après électro-polissage, copiée de l'article de Wu et coll., [69].

Toutes ces études arrivent aux mêmes conclusions, [29, 53, 69] : l'ordre des pores est meilleur avec l'électro-polissage, mais cette amélioration n'est visible principalement qu'en face arrière de la couche d'alumine. L'ordre en surface n'est donc pas atteint, même si l'électro-polissage est une étape de prétraitement nécessaire. L'absence d'organisation de

surface et la grande disparité des formes et diamètres des pores avec la technique de simple anodisation restreint son utilisation à des seuls traitements de surface de l'aluminium, ou des applications macroscopiques, telles celles décrites au paragraphe 1.1.

1.4.2 Techniques de double anodisation : « douce » (*mild*) et « dure » (*hard*)

Le phénomène d'auto-organisation des pores au cours de la croissance a été découvert très tôt, en 1957, [5]. Par la suite, de nombreux autres groupes ont observé et étudié cet effet. En particulier, l'étude de ce phénomène a connu un regain d'intérêt depuis la fin des années 1990 avec l'invention de la double anodisation, [22, 66, 70].

En effet, elle découle directement de la découverte de ce phénomène. La technique consiste, dans un premier temps, à anodiser l'aluminium en alumine poreuse jusqu'à l'obtention de pores organisés en réseaux hexagonaux par domaine. Le schéma a) de la Figure 10 représente cette première étape. De manière générale, plus la première anodisation est longue, meilleur est l'ordre hexagonal. Ensuite, cette première couche est gravée chimiquement dans un acide comme l'acide phosphorique. Après le retrait total de l'alumine, il en résulte une surface d'aluminium texturée par les calottes sphériques des pores de l'anodisation précédente, comme le schéma b) de la Figure 10 le représente. Ces creux vont servir de guide pour la nucléation des pores lors d'une seconde anodisation (dans les mêmes conditions que la première). Les pores vont donc croître à partir de l'organisation établie en fin de première anodisation, c'est-à-dire déjà en système hexagonal compact par domaine, comme c'est schématisé sur la Figure 10 c).

L'avantage principal de cette technique est que l'organisation des pores est de bonne qualité et contrôlable par les conditions d'anodisation (cf. paragraphe 1.3.6) depuis la surface de l'alumine jusqu'à la face arrière, permettant également d'avoir des pores parallèles et sans division ou réarrangement. La différence la plus notable avec la technique de simple anodisation est à la surface haute de l'alumine, où aucun ordre n'est visible Figure 10 d), alors que l'ordre hexagonal est bien visible pour la double anodisation, dans les domaines entourés en rouge sur la Figure 10 e). Les autres avantages concernent le coût très faible de la technique (pas de nécessité d'équipement coûteux), et la facilité de mise en œuvre par le peu d'étapes nécessaires, même si des étapes de pré-polissage, ou de nettoyage chimique sont nécessaires malgré tout.

L'inconvénient majeur de cette technique est que l'ordre hexagonal n'est conservé que sur des domaines de l'ordre de quelques μm^2 , [71], comme on peut l'observer sur la Figure 10 e). Même pour des états de surface initiaux de l'aluminium de très haute qualité, ou des temps d'anodisation de la première étape très longs, l'ordre ne se limite qu'à des zones visiblement indépendantes les unes des autres, [30]. Le second inconvénient important est qu'il est nécessaire d'avoir une couche sacrificielle d'aluminium, qui ne se retrouvera pas dans l'alumine finale. Si ce point ne pose pas de problème particulier lorsqu'il s'agit d'anodisation d'aluminium en couche épaisse (« *bulk* »), en revanche lorsque l'alumine doit être obtenue en couche mince sur un substrat, il faudra déposer plus d'aluminium pour obtenir une bonne organisation des pores.

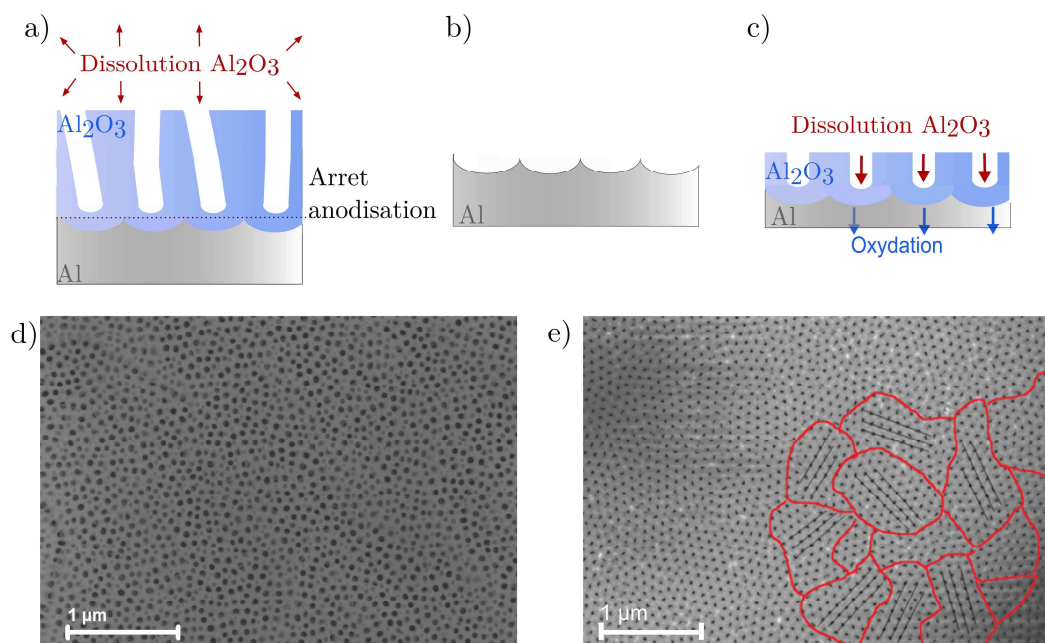


Figure 10 : Double anodisation, schéma a) première anodisation, b) gravure, c) deuxième anodisation. Image MEB d'alumine nano-poreuse obtenue à 40V, d) simple anodisation, e) double anodisation.

Il existe deux types de double anodisation : l'anodisation dite « douce » (*mild*) et l'anodisation dite « dure » (*hard*). La différence entre ces techniques ne concerne pas la méthode à proprement parler, mais plutôt les conditions d'anodisations utilisées. La technique « douce » utilise des conditions d'anodisation permettant d'avoir une densité de courant relativement faible (vitesses de croissance également faible de l'ordre de 2 à 7 $\mu\text{m.h}^{-1}$) [2]. La concentration de l'acide, la température de l'électrolyte, la tension d'anodisation seront donc faibles (comme décrit au paragraphe 1.3). La technique dite d'anodisation « dure » (*hard*), inventée dans les années 1960 par l'équipe de Csokàn, et adaptée à la double anodisation dans les années 2005, par les groupes de Ono [53], Chu [45] et Gösele, [55], nécessite une grande densité de courant (vitesse d'anodisation très rapide : 50 à 100 $\mu\text{m.h}^{-1}$), [55]. La concentration de l'acide, la température de l'électrolyte, la tension d'anodisation seront très élevées, et proches des conditions dites de brulure de l'alumine. Chaque technique présente des avantages et inconvénients, présentés dans le Tableau 2.

	Avantages	Inconvénients
Anodisation « douce »	<ul style="list-style-type: none"> -Meilleure organisation, [30] -Loin des conditions de brulure -Bonne homogénéité des paramètres de l'alumine poreuse (diamètre des pores, épaisseur d'alumine), [54] 	<ul style="list-style-type: none"> -Anodisation lente, [2] -Adaptée à peu de tensions d'anodisation (3 valeurs de tension d'anodisation de très bonne qualité), [53]
Anodisation « dure »	<ul style="list-style-type: none"> -Large gamme d'acide, [53] -Adaptée à beaucoup de tension, (jusqu'à 450 V), [45, 53] -Temps d'anodisation court -Tubes d'alumine poreux, [56, 72] ou pores en forme de cônes, [73, 74] 	<ul style="list-style-type: none"> -Proche des conditions de brulure, [54] -Modifie sensiblement les paramètres de l'alumine (diamètre plus faible) [55]

Tableau 2 : Présentation des techniques d'anodisation « douce » ou « dure ».

En conclusion, la technique de la double anodisation « douce » ou « dure », apporte de nombreux avantages notamment sur l'organisation hexagonale des pores et de simplicité de mise en place. Cependant, l'organisation des pores limitée à des zones de l'ordre de la dizaine de μm^2 et la couche sacrificielle d'aluminium peuvent être des obstacles à son utilisation.

1.4.3 Nouvelles techniques : vers l'amélioration de l'organisation

Peu après le développement de la technique de double anodisation, les techniques de pré-texturisation sont apparues, c'est l'équipe de Masuda en 1997 qui a, en premier, proposé cette technique, [75]. Le principe découle directement de la technique de la double anodisation mais plutôt que d'utiliser la forme arrondie du fond des pores de l'anodisation précédente comme guide de croissance des pores de la seconde anodisation, ils utilisent une technique de gravure pour former des petites indentations directement sur la surface de l'aluminium avant d'anodiser. De la même manière, les indentations vont guider la nucléation des pores qui vont croître directement à partir de ces trous et grandir parallèles entre eux. Ainsi, ils évitent la couche sacrificielle d'aluminium et la totalité de l'aluminium sera utile pour la couche d'alumine finale. De plus, il est possible de graver une organisation hexagonale parfaite et donc d'induire une alumine finale avec un réseau hexagonal parfait, sans grain, [75].

Diverses techniques de gravure des indentations ont été utilisées. Il est possible de les diviser en deux grandes classes : les techniques de gravure sérielles, point par point (lithographie à faisceau d'électrons, à faisceau ionique focalisé, nano-indentation par microscope à force atomique) ou les techniques de gravure de l'échantillon en une fois (holographie, nano-indentation, nano-impression, pressage avec un moule polymère imbibé d'acide, colloïdes, copolymères à bloc). Chacune de ces techniques est présentée dans le Tableau 3, où sont notamment précisé : le type de lithographie, l'année de la première publication (pour informer du recul sur la technique), une liste de références (témoin de l'utilisation de la technique), un schéma de principe, et un résumé des avantages et inconvénients qu'elles présentent. Quatre techniques majeures sont techniquement ou économiquement plus intéressantes que les autres. Il s'agit de la technique employant la lithographie à faisceau d'électrons, la lithographie à faisceau ionique focalisé, l'indentation (moule dur direct sur l'échantillon) et la nano-impression. Ces techniques étant plus courantes que d'autres, elles font l'objet d'un complément d'information ci-après.

Parmi les techniques sérielles, la technique par faisceau d'électrons a été proposée en 2000 par Li et coll., [31]. Le faisceau d'électrons est utilisé pour exposer une résine déposée sur l'aluminium à graver. Après le développement de la résine (positive ou négative), il en résulte une couche de résine avec le motif exposé, qu'il suffit de transférer dans l'aluminium par les techniques de gravure plasma standard (*Reactive Ion Etching*), [31, 76, 77]. L'avantage principal de cette technique est qu'elle est très précise et résolue, qu'elle permet la création de n'importe quel dessin (versatile), dans la limite de la résolution spatiale (de l'ordre de 25 nm, [78]) et sur tout type de substrats. L'inconvénient est qu'elle nécessite de nombreuses étapes techniques et coûteuses (étalement de la résine, exposition, développement de la résine, gravure).

Une technique similaire sur le principe et largement utilisée est celle utilisant le faisceau ionique focalisé, proposé par Liu et coll., [79]. Les étapes d'exposition et de gravure sont remplacées par une unique étape d'exposition qui va sublimer localement l'aluminium sur la zone du faisceau focalisé. L'aluminium est gravé directement avec le faisceau, [71, 77, 79-84]. Cette technique offre les mêmes avantages que la technique à faisceau d'électrons (précise, résolue, versatile) avec en plus l'avantage qu'elle nécessite une unique étape de fabrication (pas d'étalement de la couche, ni d'étape de gravure), ce qui réduit sa difficulté.

Cependant, ces deux techniques offrent un inconvénient majeur inhérent au principe même de l'exposition point-par-point, qui limite leur utilisation à l'échelle du laboratoire uniquement : chaque futur pore de l'alumine finale doit être exposé individuellement et point par point avec le faisceau sur l'aluminium ou la résine et pour chaque échantillon. Ces techniques sont donc extrêmement lentes et limitées en surface, ajouté au fait que les équipements sont très onéreux, elles deviennent inadaptées à la production car possédant un rendement trop faible.

A l'opposé, la technique de l'indentation proposée en 1997 par l'équipe de Masuda, [75], est adaptée à la production en grande quantité car elle possède de meilleurs rendements et un coût moindre. En effet, il s'agit de presser un moule avec un réseau de plots sur l'aluminium. Par transfert, l'aluminium étant un métal relativement mou, nous obtenons le complémentaire du dessin du moule gravé sur la surface de l'aluminium. Nous produisons donc la totalité du réseau de trous en une étape, le temps de fabrication est donc nettement moindre comparée aux techniques décrites ci-dessus. La technique est donc rapide, bas coût, adaptée à l'obtention de grandes surfaces ($S = 1 \text{ cm}^2$) et elle permet d'obtenir une organisation parfaite tout en maintenant une résolution élevée ($a = 100 \text{ nm}$).

Cependant il faut également prendre en compte la fabrication du moule dans le bilan de l'intérêt de la méthode. En effet, celui-ci est réalisé par lithographie électronique c'est-à-dire d'une manière similaire à celle décrite ci-dessus. Une couche de résine est étalée sur la surface d'une plaque, puis elle est exposée par le faisceau d'électron, la résine exposée devient soit soluble (résine positive) soit insoluble (résine négative) à la solution de développement. Une fois le dessin réalisé dans la résine, il est transmis au matériau de la plaque par gravure plasma. Cette technique requiert un équipement de haute technologie, elle est donc couteuse et difficile à mettre en place. La fabrication du moule est donc l'étape la plus difficile de ce procédé, cependant si la durée de vie du moule est importante, le coût et les efforts de fabrications seront d'autant plus répartis et diminués qu'il y aura de possibilités de fabrication d'échantillon.

Les véritables limitations de cette technique d'indentation viennent de ce point précis : la pression nécessaire à appliquer pour indenter l'aluminium est importante, environ 28 kN.cm^2 . De ce fait, le moule se dégrade rapidement (rayure, destruction des plots, etc.) et il est nécessaire de le renouveler régulièrement. De plus les matériaux le constituant doivent être résistants, le SiC est utilisé de manière courante, [44, 75, 85-92]. Ce matériau est moins courant et plus coûteux que les plaques classiques de Si. Par la suite, d'autres matériaux ont été utilisés, du Si_3N_4 , [93-95], ou un métal, le Ni, [96], afin de limiter les coûts.

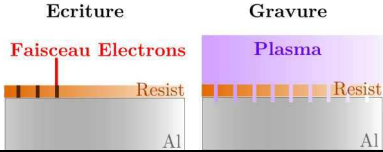
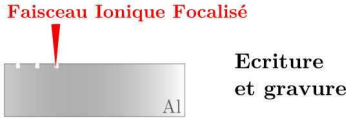
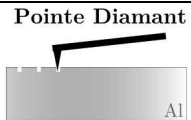
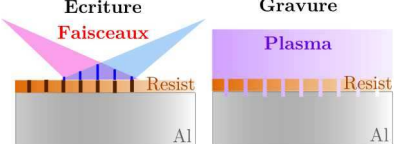
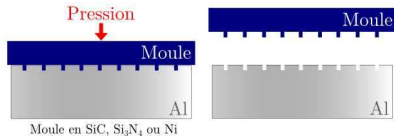
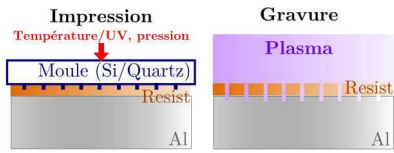
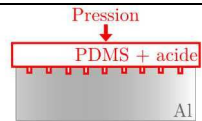
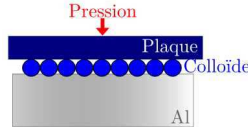
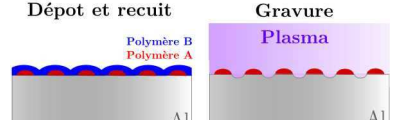
Technique	Exposition	Date	Références	Schéma de principe	Avantages	Inconvénients
Lithographie à Faisceau d'électrons	Point par point	2000	[31, 76, 77]		<ul style="list-style-type: none"> • Versatile • Bonne résolution ($a=100\text{ nm}$) • Organisation parfaite 	<ul style="list-style-type: none"> • Technique lente et en 2 étapes • Equipement coûteux • Surface limitée (N. C.)
Faisceau Ionique Focalisé	Point par point	2000	[71, 77, 79-84]		<ul style="list-style-type: none"> • Versatile • Haute résolution ($a=50\text{ nm}$, $d=10\text{ nm}$) • Organisation parfaite 	<ul style="list-style-type: none"> • Technique lente • Equipement coûteux • Surface limitée ($S=8\text{ }\mu\text{m}^2$)
Nano-Indentation par Microscope à Force Atomique	Point par point	2002	[97, 98]		<ul style="list-style-type: none"> • Haute résolution ($a=55\text{ nm}$ et $d=25\text{ nm}$) 	<ul style="list-style-type: none"> • Technique lente • Surface très limitée (N. C.)
Holographie	Echantillon entier	2002	[99]		<ul style="list-style-type: none"> • Grande surface ($S=1\text{ cm}^2$) • Technique rapide • Organisation parfaite 	<ul style="list-style-type: none"> • Résolution limitée ($a=300\text{ nm}$) • Réseaux accessibles limités
Pressage/Nano-indentation	Echantillon entier	1997	[44, 75, 85-94, 96]		<ul style="list-style-type: none"> • Grande surface ($S=1\text{ cm}^2$) • Technique rapide et bas coût • Organisation parfaite • Haute résolution ($a=100\text{ nm}$) 	<ul style="list-style-type: none"> • Haute pression (Usure du moule, Risque de cassure du substrat de l'aluminium) • Fabrication d'un moule coûteux
Nano-impression (Thermique ou UV)	Echantillon entier	2007	[100-103]		<ul style="list-style-type: none"> • Grande surface ($S=1\text{ cm}^2$) • Haute résolution ($a=100\text{ nm}$) • Faible pression • Technique bas coût/ haut rendement 	<ul style="list-style-type: none"> • Nombreuses d'étapes techniques • Fabrication d'un moule
Nano-impression avec PDMS (imbibé d'acide)	Echantillon entier	2011	[104, 105]		<ul style="list-style-type: none"> • Grande surface ($S=4\text{ cm}^2$) • Technique bas coût/ haut rendement 	<ul style="list-style-type: none"> • Résolution limitée ($a=277\text{ nm}$) • Réseaux accessibles limités • Fabrication d'un moule
Lithographie par Crystal de Colloïdes	Echantillon entier	2004	[106-108]		<ul style="list-style-type: none"> • Technique bas coût/ haut rendement ($S>1.5\text{ cm}^2$) • Très haute résolution ($a=13\text{ nm}$, $d=10\text{ nm}$) 	<ul style="list-style-type: none"> • Pas d'organisation parfaite • Peu versatile
Copolymères à Bloc	Echantillon entier	2007	[109]		<ul style="list-style-type: none"> • Technique bas coût/ haut rendement • Haute Résolution ($a=45$; $d=12\text{ nm}$) 	<ul style="list-style-type: none"> • Peu versatile • Pas d'organisation parfaite

Tableau 3 : Les différentes techniques de pré-texturations de l'aluminium.

Enfin, cette technique est moins adaptée à l'indentation sur de l'aluminium déposé sur un substrat (le substrat est dur et donc risque de casser sous l'effet de la pression). En résumé, si cette technique est très intéressante, et est largement utilisée par diverses équipes pour texturer la surface de l'aluminium, elle présente quelques restrictions qui peuvent en limiter l'usage : les pressions nécessaires sont élevées, la rendant quasi inutilisable sur substrat, l'usure du moule est rapide, et le matériau du moule est peu courant.

Pour pallier ces inconvénients, une nouvelle méthode a été proposée en 2007 par Oshima et coll., [100], il s'agit d'utiliser la nano-impression, technique découverte en 1995 par Chou et coll., [110]. L'idée est simple : au lieu de directement imprimer le moule sur l'aluminium, nous transférons d'abord le motif dans une résine, puis par gravure, il est transféré à l'aluminium. Bien qu'elle ne se réduise pas à ces seules techniques, nous distinguons deux grands types de nano impression : celle utilisant la température pour imprimer une résine thermoplastique au-dessus de sa température de transition vitreuse, c'est la nano-impression thermique (*thermal nano-Imprint Lithography*, T-NIL), ou la nano-impression assistée par rayonnement UV (*ultraviolet nano-Imprint lithography*, UV-NIL), où une résine photo-polymérisable est imprimée à température ambiante puis exposée au travers du moule (transparent).

Les avantages de cette technique sont nombreux : possibilité de large surface (restreinte par le moule uniquement), très haute résolution (restreinte par la technique de fabrication du moule), une technique bas coût et haut rendement puisque que le moule est la pièce la plus chère et qu'elle peut être utilisée de nombreuses fois avant d'être remplacée (10000 fois, [101]).

A notre connaissance seuls 3 autres groupes ont utilisé cette méthode pour pré-texturer l'aluminium, l'impression UV (en impressions répétitives ou *step and flash imprint*) a été utilisée en 2010 par Kustandi et coll., [101], et en 2012 par Ng et coll., [102] et l'impression thermique en 2007 par Oshima et coll., [100], et le laboratoire SiNaPS, [103]. Ces études ont permis de prouver la faisabilité et l'intérêt de cette méthode, [100-103], et les premiers résultats présentent déjà des caractéristiques défiant toutes les autres méthodes de pré-texturation décrites ci-dessus : une surface de 1 cm² avec un réseau d'une période de 100 nm a été imprimée plusieurs fois sur la surface d'une plaque de 2,5 pouces par la technique de l'impression répétitive (« *step and flash imprint lithography* ») et anodisée en une fois sur des épaisseurs supérieures à 1 µm. Malgré ces premiers résultats encourageants, il reste de nombreux points à développer sur cette technique, que ce soit sur l'optimisation des techniques, dans l'augmentation des surfaces couvertes, dans l'utilisation de cette technique pour la croissance d'objets, etc.

1.4.4 Conclusion

En conclusion, si les techniques de simple et double anodisation sont encore largement utilisées, elles n'offrent pas la possibilité d'organisation à longue distance, ce qui restreint le champ d'applications possibles.

Les techniques de pré-texturation permettent d'améliorer drastiquement la qualité de l'organisation sur des grandes surfaces, mais aussi la qualité de l'homogénéité des diamètres, la circularité, etc. Si la technique historique (l'indentation) reste la plus utilisée, de nombreuses autres méthodes existent désormais, avec certaines possédant de meilleurs

rendements que d'autres, ou de meilleures résolutions. De plus, malgré les potentialités, très peu d'études ont utilisé l'alumine hautement organisée pour la croissance d'objet ou d'autres applications.

1.5 Applications utilisant l'alumine nano-poreuse

De par ses qualités structurales et sa facilité de fabrication, l'alumine nano-poreuse est un matériau largement utilisé pour diverses applications. Nous pouvons citer notamment ses propriétés de filtration, d'organisation, de confinement qui peuvent être utilisées dans les domaines biomédicaux, les détecteurs, l'électronique, la filtration etc. Dans ce chapitre, nous allons présenter les principaux domaines et quelques applications, afin d'illustrer la quantité et la qualité d'usage que peut avoir un tel matériau.

1.5.1 Présentation générale des utilisations de l'alumine nano-poreuse

L'alumine anodique nano-poreuse est un matériau largement employé pour de multiples applications. Selon Ingham et coll., plus de 500 brevets (source : *European Patent Office*) [111], et selon Santos et coll., plus de 2000 publications dans les 5 dernières années, mentionnent son utilisation, [2]. Cet engouement s'explique par les nombreuses propriétés avantageuses du matériau. Parmi celles-ci :

- une surface développée bien supérieure à la surface occupée due à une densité des pores importante, et à l'absence de limitation dans le rapport d'aspect de ces pores, [112],
- une homogénéité des caractéristiques des pores (diamètre, forme) et la possibilité de les contrôler simplement par les conditions de fabrication, [9],
- la possibilité d'une organisation des pores parfaite en système hexagonal compact (structure naturelle) sur de grandes surfaces, [101],
- un matériau résistant à divers traitements post-fabrication, tels certains plasmas, les recuits, certaines gravures chimiques, [103],
- des propriétés intrinsèques du matériau, telles la transparence, l'isolation électrique, l'isolation thermique, la résistivité mécanique, la biocompatibilité, [2],
- des propriétés de catalyseurs, ou de réactions chimiques (liaisons covalentes), [111],
- une facilité et un coût moindre de fabrication, [112].

Grâce aux propriétés décrites ci-dessus, l'alumine nano-poreuse est principalement utilisée en tant que membrane poreuse ou comme couche mince sur un substrat. Lorsqu'elle est utilisée comme membrane, elle sert :

- de filtre, le contrôle de la taille des pores permet d'empêcher la circulation de certains objets et de permettre à d'autres de circuler,
- de site pour la catalyse de réaction, la surface développée est très importante,
- les pores peuvent servir de petit réservoir pour la délivrance de substance ou pour l'organisation de molécules.

En couche sur substrat, elle est utilisée comme :

- matrice organisée pour la croissance de réseau de nanofils, de nanotubes, de plots ou de tubes de carbone, etc.,
- masque de lithographie ou modèle pour la réplique de structure de même morphologie mais dans un matériau différent.

Les domaines d'application de l'alumine poreuse se sont largement élargis depuis les premières études de l'alumine poreuse. Ce sont les découvertes sur l'amélioration de l'organisation des pores à la fin des années 1990 et l'explosion des nanotechnologies qui ont permis cet essor. La grande versatilité du matériau et les propriétés décrites ci-dessus, ont permis le développement de nombreuses applications, que nous ne pourrions pas toutes détailler. Les principales applications regroupées par domaine de recherche sont proposées sur la Figure 11, ils sont au nombre de 5 : la mécanique, l'électronique et la physique, [113-119], le biomédical, [120-122], les détecteurs, [123, 124], et les filtres, [125, 126]. Un exemple d'article est donné pour chaque application citée.

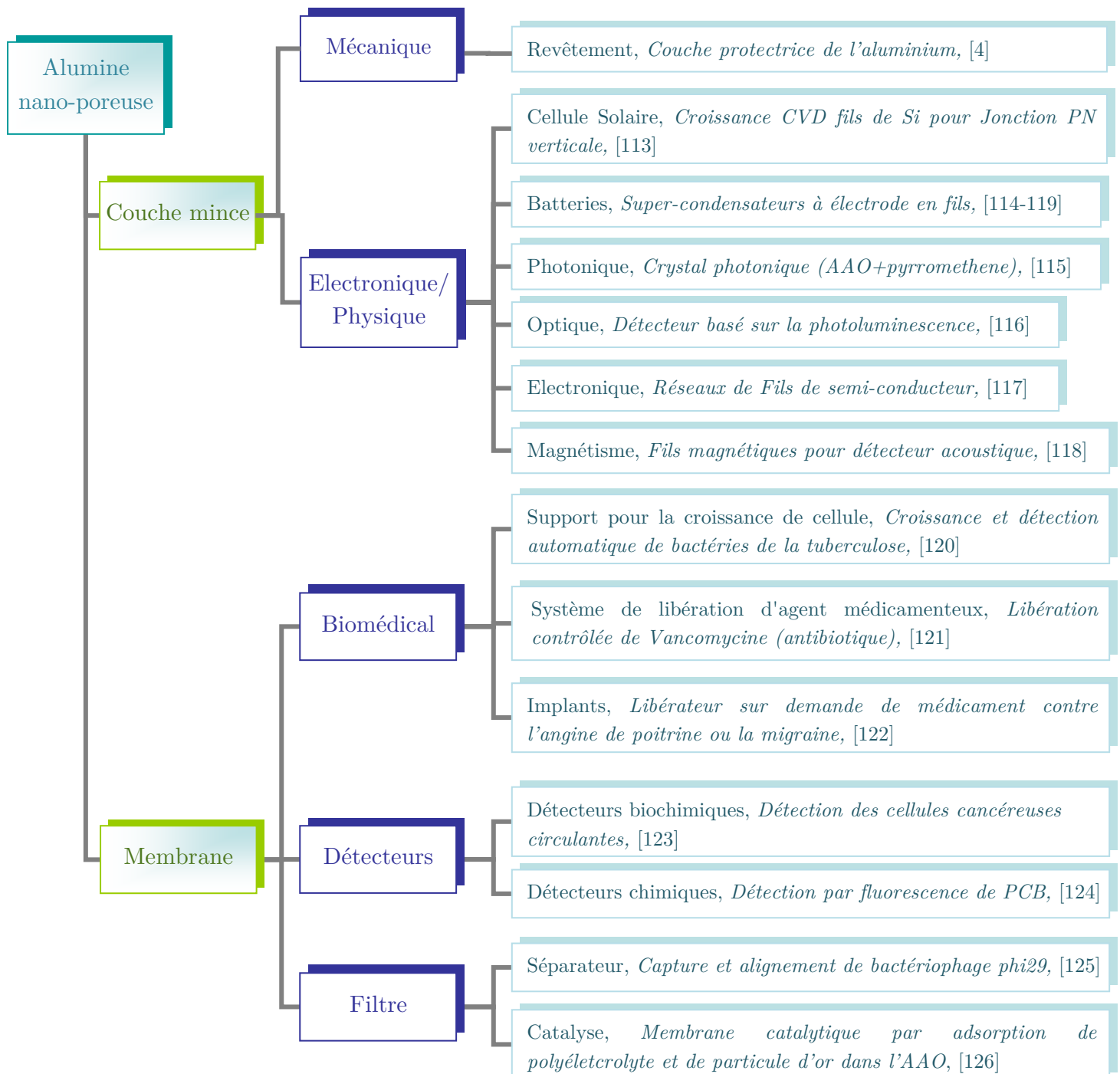


Figure 11 : Diagramme des domaines et applications de l'alumine nano-poreuse.

Nous avons donc présenté les propriétés et principaux domaines d'applications de l'alumine nano-poreuse, (principalement les biotechnologies et les nanotechnologies). Afin de mieux comprendre les nouveaux enjeux pour ce matériau, quelques exemples sont détaillés ci-après.

1.5.2 Alumine pour les biotechnologies et la biochimie

L'article de Den Hertog et coll., propose une utilisation de l'alumine nano-poreuse comme support pour la croissance de cellules bactériales (ici, de la tuberculose), [120]. En effet, les cultures traditionnelles (en liquide ou sur gel agar-agar) sont très lentes et nécessitent beaucoup de main d'œuvre hautement qualifiée, au vu des risques encourus à la manipulation de bactéries dangereuses et du fait de la présence des bactéries sur les 3 dimensions (ce qui ralentit la détection puisqu'il faut chercher dans les 3 dimensions de l'espace). L'intérêt de l'alumine est que c'est un matériau inerte (qui n'interférera pas avec la culture des bactéries), plat, résistant à de nombreux environnements (nécessaire à la culture de certaines bactéries) et qui présente une grande densité de pores qui peuvent être utilisés comme petits « puits » pour le dépôt et la croissance de colonies. Mais le véritable avantage de l'alumine est qu'un tel système pourrait permettre une automatisation des mesures. En effet, si les pores sont organisés en réseau, il est envisageable de développer un système de microscopie automatique, permettant de déterminer la croissance ou non et les caractérisations des colonies de bactéries pore après pore. Ce système permettrait donc d'étudier sur un grand nombre de colonies les effets de certains antibiotiques, ou de diagnostiquer une maladie.

Une autre utilisation remarquable de l'alumine a été proposée notamment par Simovic et coll., [121], et Jeon et coll., [127]. Il s'agit d'un système de libération de produits médicamenteux contrôlés, particulièrement adapté à la libération d'antibiotiques, d'hormones, à la chimiothérapie localisée, et aux traitements contre les maladies chroniques. Ces équipes utilisent la porosité de l'alumine comme réservoir dans lequel est placé le médicament à délivrer. A la surface haute de l'alumine, Simovic et coll. propose de déposer un polymère qui vient réduire le diamètre des pores, [121]. Ainsi, le médicament est délivré par simple diffusion à travers ce trou. Ce système permet de délivrer le médicament petit à petit, pendant 2 à 4 semaines, et avec un bon contrôle des doses délivrées. La quantité de médicament à délivrer peut être définie par la profondeur des pores, et le taux de libération par le diamètre du trou en polymère à la surface de l'alumine. Jeon et coll. propose un système d'implant totalement contrôlable, [127]. Le principe est le même : le médicament est chargé dans les pores de l'alumine, puis un polymère est déposé à la surface haute de l'alumine. La spécificité ici est que ce matériau est sensible aux stimuli électriques : sous l'effet d'un stimulus électrique, son volume augmente puis revient à son volume initial. Ainsi, il est possible de boucher les pores, et donc d'arrêter la diffusion du médicament sur demande. Un schéma décrivant ce système, est proposé en Figure 12 (recopié de l'article de Jeon, [127]).

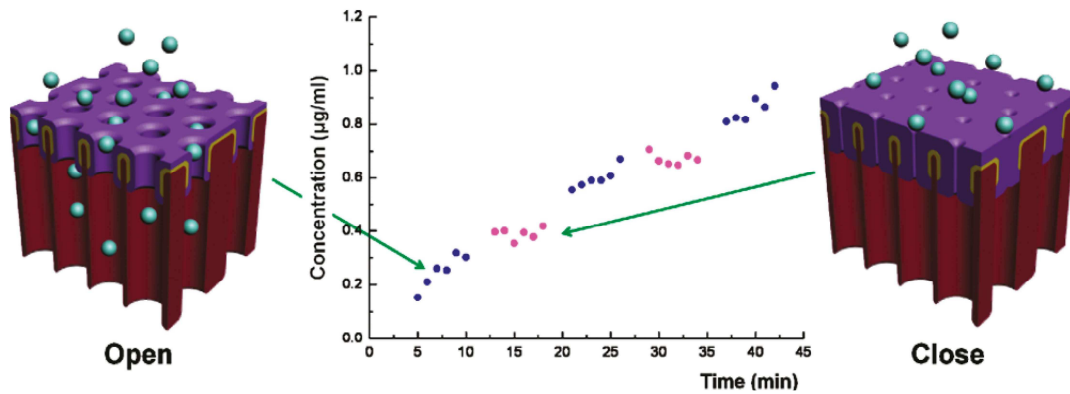


Figure 12 : Système de libération sur demande de médicament utilisant l'alumine poreuse et ses performances, [127].

S'il n'est pas possible de détailler les nombreux autres exemples d'utilisation de l'alumine, nous avons montré au travers de ces trois exemples la valeur ajoutée de ce matériau. En effet, il est possible de comparer l'utilisation de l'alumine avec les techniques classiques de lithographie par voie top-down (lithographie électronique, faisceaux focalisés ioniques, etc.) qui permettent également de structurer un matériau et donc d'obtenir des résultats similaires. Cependant, l'utilisation de l'alumine poreuse en biologie est motivée par de nombreux points : les propriétés de ce matériau, sa structure (hautement organisée), la possibilité de facteur de forme très important, la facilité de fabrication, et surtout grâce à son coût faible de fabrication et ses hauts rendements de production.

1.5.3 Alumine pour les nanotechnologies

L'alumine est également largement utilisée dans les nanotechnologies. Elle y est principalement utilisée comme matrice pour la croissance et l'organisation d'objets, tels les nanofils, les nanotubes, comme masque de lithographie ou de dépôt pour la formation de plots, etc.

Par exemple, l'alumine nano-poreuse peut être utilisée pour la formation de plots. Nous réalisons une membrane d'alumine dont les pores sont ouverts des deux côtés par attaque acide. Cette membrane est alors déposée sur un substrat et adhère par liaison van der Waals. Puis nous déposons par évaporation le matériau, qui peut être tout type de métal : Ni, [128], Au, [129], Cu, [130], ou encore Al, Ag, Pb, Sn, et Zn, [131]. Il est également possible de produire des réseaux dédoublés de plots de deux métaux différents, [132] ou de texturer la surface de métaux par pression de l'alumine sur le matériau, [133]. D'une manière similaire, des plots de GaAs crûs par épitaxie par jets moléculaires (*Molecular Beam Epitaxy*, MBE) ont été produits, [134]. Enfin, il est possible de produire un réseau de plots par électrodéposition : une solution contenant l'ion du métal à déposer est soumise à une tension (continue ou pulsée). L'ion métallique se réduit et se dépose sur les surfaces conductrices : le fond des pores. Des plots en Pd et Ag ont été ainsi formés, [135] ainsi que des plots en Ni, [136]. Les applications visées par ces réseaux de plots magnétiques sont les mémoires à accès direct (*Random Access Memory*, RAM), les guides d'ondes et les diodes laser à cavité verticale émettant par la surface (*vertical-cavity surface-emitting laser*, VCSEL), [137].

Une deuxième application est la fabrication des nanofils métalliques, ou en semi-conducteur. Les fils métalliques peuvent être fabriqués par électrodéposition (en courant

continu ou pulsé) au fond des pores de l'alumine sur substrat conducteur. Ces fils sont en Ag, Fe, Ni, Bi, Co, Ni, Sn [100, 137-139], et peuvent servir pour des détecteurs magnétiques ou la spectroscopie Raman par exemple. En ce qui concerne les semi-conducteurs, peu de groupes ont réalisé de tels systèmes. Le groupe de Shimizu, [140], et le laboratoire SiNaPS, [103, 141], ont fait croître par dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition* CVD) des fils de silicium dans l'alumine (double anodisation). Les fils sont alors en épitaxie avec le substrat. L'avantage de l'alumine est alors de guider la croissance et de permettre une organisation des fils. Cependant, ces fils ayant crû dans l'alumine obtenue par double anodisation, il n'y a pas d'ordre à grande distance. Les applications visées sont le photovoltaïque, [113], les détecteurs, les super condensateurs, [114, 119], etc. L'alumine peut être également un site pour la fabrication de tubes de carbone par pyrolyse, [142].

Le rôle de matrice n'est pas l'unique usage de l'alumine nano-poreuse : elle peut aussi être utilisée comme matériau hôte pour un autre matériau dans le but d'améliorer ou de créer de nouvelles propriétés. Nous pouvons citer par exemple, l'article de Masuda et coll., qui utilise l'alumine hautement organisée avec un dépôt de pyrromethene 597 dans le but d'en faire un cristal photonique, [115].

Les structures décrites ici, que ce soit des structures bidimensionnelles ou tridimensionnelles, sont souvent difficiles à obtenir avec les techniques standards de la lithographie. En effet, elles peuvent nécessiter une grande surface (ce que n'offre pas la lithographie électronique, ou à faisceau d'ions), ou une grande résolution (ce que n'offrent pas les lithographies optiques classiques), ou un coût faible. L'avantage de l'alumine comme matrice pour la croissance est qu'elle permet un bon positionnement des objets et une grande homogénéité de leurs structures. Par ailleurs, la matrice peut dans certains cas être un plus pour les futures étapes de fabrication (support, protections, etc.) ou même directement pour l'application elle-même.

1.5.4 Vers l'utilisation d'alumine super-organisée

Très peu de groupes, pour le moment, ont utilisé l'alumine hautement organisée que ce soit pour des applications biologiques, ou pour la croissance de nano-objets. Nous pouvons citer le travail de McGary et coll., [118], qui a fait croître des fils de Fe, Ni et de Co par électrodéposition potentiostatique dans une matrice d'alumine hautement organisée (nano-indentation sur une surface de 1 mm² et de période 400 nm). Les applications potentielles sont les détecteurs acoustiques.

Le travail de Matsumoto et coll., [143], peut également être mentionné : il utilise l'alumine hautement organisée dans lequel il fixe sur les parois des demi-brins d'ADN. Un demi-brin d'ADN avec un marqueur fluorescent est ensuite injecté à travers la membrane d'alumine. Si les brins sont identiques, ils vont alors se fixer ensemble par liaisons chimiques. Il est possible alors de vérifier la fluorescence automatiquement, puisque les pores sont organisés en système hexagonal parfait. Le même groupe a également réalisé un réseau de fils de Co dans le but d'applications de mémoire magnétique, [100].

Que ce soit pour les détecteurs, [118], les cristaux photoniques, [115], la détection automatique en biologie, [120, 125, 143], le stockage magnétique de données (bit patterned media) [43], la production de nano fils, nanotube, plots pour les applications citées ci-dessus, tous nécessitent ou bénéficieraient d'une organisation parfaite et sur de longues distances.

L'alumine hautement organisée (pré-texturée), en comparaison avec la structure de double anodisation (qui ne conserve l'organisation que sur une courte distance), apparaît donc comme un point nécessaire pour les applications à venir dans un futur proche.

Par ailleurs, les applications citées au paragraphe 1.5, concernant les systèmes de libérations de médicaments progressives, [121], ou sur demande, [127], nécessitent, de par leur fonctionnement, un contrôle des diamètres des pores parfaits et très homogènes sur toute la surface de l'alumine. En effet, s'il existe une grande disparité, certains seront fermés alors que d'autres seront trop ouverts, ce qui entraînerait une incertitude sur la libération des médicaments. L'homogénéité des diamètres est également un critère allant dans la direction de l'utilisation d'alumine hautement organisée, qui offre un meilleur contrôle sur les diamètres et la forme des pores.

Cependant, l'utilisation de la pré-texturation est conditionnée par le développement d'une méthode robuste de fabrication à bas coût et à haut rendement. Il ne faut pas perdre non plus les avantages initiaux du matériau (versatilité des caractéristiques de la structure). La surface couverte doit donc être la plus large possible et de qualité parfaite d'organisation, de résolution et de période accessible. Ainsi, la nano-impression apparaît comme le meilleur compromis : il offre la possibilité de large surface, une grande versatilité de période, une bonne résolution et une très longue utilisation du moule.

1.6 Conclusion

Malgré les mécanismes complexes mis en jeu dans la formation d'alumine nanoporeuse, ce matériau est relativement simple à fabriquer et nécessite peu de matériel. Par ailleurs, il possède de nombreuses qualités, que ce soit des propriétés intrinsèques (résistivité, isolant, etc.) ou structurelles (réseau de pores verticaux s'auto-organisant). L'un des points forts de ce matériau réside dans sa grande versatilité : tous les paramètres structuraux du réseau peuvent s'adapter en jouant sur les conditions d'anodisation.

Cependant, les techniques classiques de fabrication de ce matériau (double et simple anodisation) ne permettent pas d'accéder à une organisation à longue distance, ce qui en limite les utilisations dans les applications. Parmi les techniques de pré-texturation de l'aluminium, qui permettent d'obtenir une organisation à longue distance, la technique de nano-impression s'impose comme l'une des techniques les plus performantes. En effet, elle offre les avantages de la lithographie électronique (résolution) mais à un coût plus faible.

Les premiers essais de fabrication d'alumine par nano-impression ont permis de démontrer l'intérêt de la méthode. Néanmoins, il reste de nombreux points d'amélioration à explorer, que ce soit sur la technique de fabrication elle-même, l'augmentation de ses performances, sur les mécanismes de formation des pores avec la pré-texturation, ou sur son utilisation dans un cas concret.

Chapitre 2

Fabrication d'un réseau super organisé d'alumine poreuse par nano-impession

Les différentes étapes de fabrication de l'alumine nano-poreuse super-organisée sont détaillées dans ce chapitre. Celles-ci comprennent le dépôt du métal sur le substrat, la fabrication du moule de nano-impession et son traitement de surface, la nano-impession et la gravure et enfin l'anodisation. Toutes ces étapes ont été optimisées dans le but d'obtenir une alumine nano-poreuse organisée et uniforme sur de grandes surfaces, et avec des techniques les plus efficaces possibles.

2.1 Objectifs

Comme décrit au chapitre 1 et plus particulièrement dans le paragraphe 1.4, il existe de nombreuses techniques de fabrication de l'alumine. Cependant, toutes ces techniques souffrent :

- d'une qualité de l'alumine moindre, c'est-à-dire l'absence d'une organisation parfaite à très longue distance. Parmi ces techniques, nous pouvons citer la technique de simple et double anodisation, mais également la lithographie par cristal de colloïdes, ou par copolymères à bloc,
- de résolutions limitées, telle l'holographie, la nano-impession avec moule en PDMS,
- de débits de fabrication insuffisants et de coûts élevés, en inadéquation avec les exigences de l'industrie. Ceci concerne toutes les techniques sérielles, telle la lithographie à faisceau d'électrons, le faisceau ionique focalisé, la nano-indentation par un microscope à force atomique,
- d'une usure rapide du moule et d'un contrôle insuffisant de la qualité des motifs formés dans le cas du pressage direct de l'aluminium par nano-indentation.

Nous désirons ici développer une technique efficace de production d'alumine super-organisée. La technique de nano-impession offre en grande partie tous ces avantages, mais elle a été peu utilisée jusqu'à présent pour la fabrication de l'alumine. De plus elle est encore limitée en termes de surface (1 cm² d'alumine continue) ou nécessite des appareils coûteux et délicat à utiliser (nano-impession par UV répétitive, ou *step and flash nanoimprint*). Nous cherchons donc ici à développer un procédé complet (du substrat initial à l'alumine super-organisée), en orientant tous nos choix vers les techniques les plus efficaces possible, au niveau de la qualité, des rendements et des coûts.

2.2 Nano-impression : introduction

2.2.1 Techniques de Nano-impression

La technique de nano-impression a été inventée par Chou et coll. en 1995, [144], dans le but de concurrencer les techniques de lithographies optiques ou électroniques. En effet celles-ci arrivaient à leurs limites de résolution, ou ne permettent pas d'apporter les rendements ou le faible-coût nécessaire à la production industrielle. Au lieu d'utiliser les photons ou les électrons pour changer localement les propriétés chimiques ou physiques d'une résine, la nano-impression propose de déformer la résine directement par contact mécanique. Elle se veut donc une technique alternative aux techniques classiques de la lithographie puisqu'elle s'affranchit des limites de résolutions due à la diffraction de la lumière et des limites de rendements intrinsèques à la technique de lithographie électronique, [145]. Elle apporte entre-autre une haute résolution, une grande fidélité aux dessins initiaux, des débits de production rapides et un faible coût de production par rapport aux autres techniques, [146]. Par ailleurs cette technique peut être utilisée sur de nombreux types de substrats (plaque de Si, verre, substrats flexibles, etc.). Les nombreux points forts de cette méthode ont justifié son inscription à *l'International Technology Roadmap for Semiconductors* (ITRS) comme technique de lithographie potentielle pour les nœuds des 33 nm et 22 nm en microélectronique, [147].

Suite à la découverte de la nano-impression thermique en 1995, [144], de nombreuses améliorations et adaptations ont été réalisées sur cette technique, il existe en réalité de nombreux types de nano-impression, [146]. Les deux techniques principales sont l'impression thermique et l'impression par UV. Ces deux techniques sont schématisées sur la Figure 13. Le transfert du dessin imprimé sur le substrat est réalisé ensuite par gravure.

Impression Thermique :

La résine thermoplastique (polymère comme le Polyméthacrylate de méthyle, PMMA, par exemple) est déposée en couche mince à l'aide d'une enduction centrifuge (décrite au paragraphe 2.4.3). Un moule en Si ou SiO₂, est au-préalable fabriqué avec le complémentaire du dessin à imprimer. Il est ensuite pressé sur la résine à une température au-dessus de la température de transition vitreuse du polymère T_g (environ 40 °C). Le polymère, alors amolli, prend la forme complémentaire du moule. Le système est ensuite refroidi en dessous de la T_g , tout-en conservant la pression. Le polymère durci et reste figé dans la forme complémentaire du moule, qui est alors séparé mécaniquement du polymère. Enfin, la couche résiduelle de polymère, couche entre le substrat et le dessin du moule indiqué sur la Figure 13 a), est gravée par un plasma O₂ anisotrope. Nous obtenons ainsi une résine lithographiée qui peut servir de masque pour un dépôt ou une gravure par la suite.

Impression par UV :

Une résine réticulable par UV et liquide à température ambiante est déposée de la même façon que pour la T-NIL, par enduction centrifuge. Un moule réalisé cette fois en matériau transparent aux UV (typiquement en silice fondue, souvent appelé « quartz » par abus de langage) est pressé sur cette résine qui prend la forme du moule. La résine est réticulée par exposition au rayonnement UV à travers le moule, puis celui-ci est retiré

mécaniquement. La couche résiduelle est également retirée par un plasma O_2 . Nous obtenons un système similaire à celui de l'impression thermique.

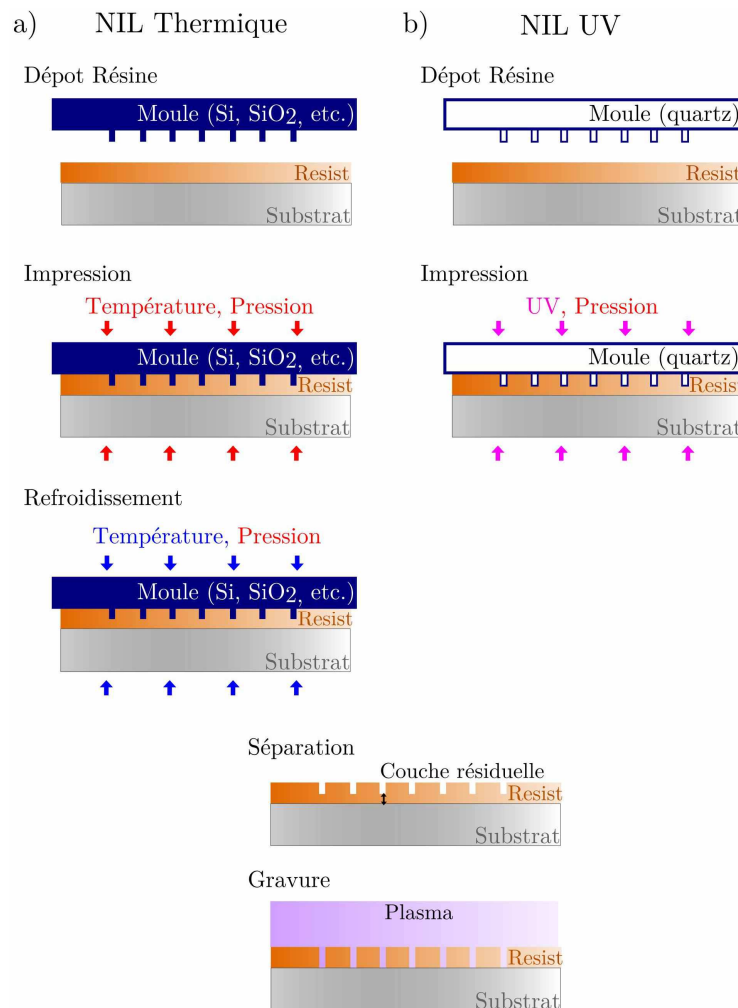


Figure 13 : Schémas des étapes de la nano-impression a) thermique et b) par UV.

Si ces deux techniques sont quasiment équivalentes au niveau des performances de résolution atteinte (sous les 10 nm pour les deux, [148-150]), les différences de procédé peuvent amener à utiliser l'une plutôt que l'autre. En effet, si l'impression UV peut être réalisée à température ambiante, sous très faible pression et avec une meilleure uniformité (du fait de la viscosité plus faible des résines utilisées en général), l'impression thermique est moins coûteuse car le moule n'a pas besoin d'être en matériau transparent aux UV (fabrication moins coûteuse d'un moule en silicium plutôt qu'en silice fondue à résolution égale, moins de restriction sur le moule, à part d'être de même nature que le substrat), et utilise des résines thermoplastiques très courantes en nano-fabrication, [146]. D'une manière générale, nous pouvons affirmer que l'impression thermique est plus facile à mettre en place, moins coûteuse, mais plus longue (cycle de chauffe et de refroidissement) alors que l'impression par UV a des rendements de production plus haut, ne requiert pas de chauffe mais nécessite la fabrication d'un moule plus onéreux.

D'autre part, l'utilisation des techniques de nano-impression requiert une attention spécifique sur quelques points :

-la surface de l'échantillon. L'échantillon doit être suffisamment plan pour pouvoir présenter une couche de résine d'épaisseur homogène sur toute la surface de l'échantillon. S'il existe des vallées et bosses trop grandes (rugosité importante), le moule sera pressé sur ces défauts et soit il cassera, soit l'impression sera de mauvaise qualité (pas de plots assez profond) et impossible à transférer par gravure. Un tel cas est schématisé sur la Figure 14 a),

-la couche résiduelle. Cette couche doit être la plus fine possible par rapport à la couche totale de résine. En effet, lors de la gravure, c'est cette différence de marche qui permet une gravure conforme (le plasma grave toute la surface de résine au même rythme, il faut donc rapidement accéder au substrat avant d'avoir retiré toute la couche initiale de résine). Les plots du moule (ou leur facteur de forme) doivent être suffisamment grand pour avoir une faible couche résiduelle par rapport à la couche totale mais pas trop pour que la résine puisse remplir complètement le moule. Ces deux cas de figure sont représentés sur la Figure 14 b). L'épaisseur de la couche de résine est adaptée à la taille des plots du moule : il faut qu'elle soit suffisamment épaisse pour éviter également les zones de défaut de résine hors de la surface à imprimer, schématisé sur la Figure 14 c),

-l'uniformité de l'épaisseur de la couche résiduelle est également un critère particulièrement important pour la qualité de la lithographie. Cette uniformité est liée au dessin sur le moule (à l'uniformité du besoin de résine sur l'ensemble du moule) et à la viscosité de la résine. Plus la résine est liquide, plus l'écoulement de résine se réalise à grande échelle et plus l'épaisseur de la couche de résine est uniforme. Dans notre cas, pour nos motifs très réguliers, cette contrainte peu éventuellement intervenir uniquement en bords des zones utiles,

-contrôle des défauts. La nano-impression étant un procédé par contact direct, toute présence de particules va entraîner une grande zone de défaut circulaire autour de la particule où la résine est soit absente soit non imprimée. Ces défauts sont une des limitations principales de cette technique. Il est donc primordial de travailler en salle blanche, et de veiller à limiter au maximum l'éventuelle présence de particules.

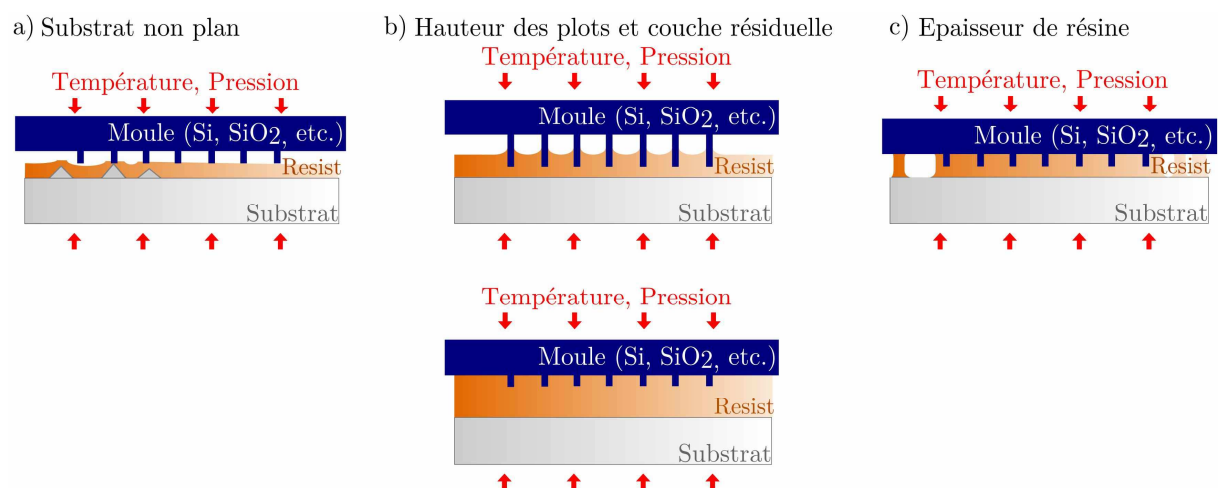


Figure 14 : Schématisation de défauts lors de la nano-impression, a) substrat non plan, b) hauteurs des dessins du moule non adapté (trop grand, ou trop faible), c) épaisseur de résine insuffisante et apparitions de défauts au bord de la zone d'impression.

En conclusion, la technique de nano-impression est une technique puissante en termes de rendements, de coûts et de procédé et elle s'impose donc comme technique alternative aux techniques de lithographies standards. Cependant, par ses limitations et prérogatives, elle ne permet pas d'être utilisée pour tout type d'application et elle nécessite quelques précautions notamment sur le moule et ses dimensions, la surface de l'échantillon, etc.

2.2.2 Intérêts pour l'alumine

L'objectif de la pré-texturisation est d'avoir une surface couverte la plus grande possible, une très grande régularité d'organisation, un cout faible, une grande reproductibilité, une mise en place facile, une adaptabilité des dessins, etc. De ce fait, la nano-impression semble être parfaitement adaptée à cette application. Plus spécifiquement la nano-impression thermique est préférable à l'impression par UV. En effet, dans notre cas, nous ne cherchons pas la production à grande échelle de l'alumine. De plus les différentes études vont amener à fabriquer plusieurs moules, ce qui serait plus coûteux et moins facile à réaliser avec l'impression en UV (moule en quartz) nous avons décidé de privilégier la nano-impression thermique à la nano-impression par UV.

2.3 Dépôt d'aluminium sur le substrat

La première étape du procédé consiste à déposer une couche d'aluminium sur un substrat. Nous définirons les objectifs pour cette couche en termes d'épaisseur, de rugosité, d'adhésion, etc. Nous présenterons ensuite les types de dépôts et protocoles explorés au cours de ce travail de thèse, et nous déterminerons les étapes qui sont validées.

2.3.1 Objectifs et techniques de dépôt disponibles

Le dépôt d'aluminium sur le substrat peut apparaître comme une étape relativement aisée et sans grands enjeux. Il est en réalité d'une grande importance pour la qualité finale de la couche d'alumine poreuse. Nous désirons ici réaliser une alumine sur un substrat de silicium cristallin. Celui-ci doit être conducteur pour l'étape d'anodisation, nous utilisons donc des plaques de Si orienté $\langle 100 \rangle$, et hautement dopé P. La couche d'aluminium doit être pure afin d'obtenir une alumine la plus pure également. De plus l'épaisseur du dépôt doit être régulier et avec une rugosité en surface faible afin de permettre l'étape d'impression. Par ailleurs, l'interface métal/plaque de Si doit être propre chimiquement parlant, et permettre une bonne adhésion entre la couche d'aluminium et la tranche de silicium.

Puisque nous désirons ici une simple couche mince d'aluminium, un dépôt vapeur physique convient parfaitement. Plusieurs équipements sont à notre disposition :

- un appareil de dépôt par laser pulsé (*Pulsed Laser Deposition*, PLD) de la Plateforme Technologique Amont (PTA). Les paramètres de dépôt d'une couche d'aluminium sont déjà optimisés sur cet équipement (puissance du laser=800 W, vitesse du dépôt=2 nm.min⁻¹, température du substrat=200 °C). Il est limité à des tranches de Silicium de 100 nm de diamètre ce qui limite le débit. L'épaisseur maximale autorisée sur cet équipement est de 3 µm d'aluminium.
- un équipement d'évaporation par faisceaux d'électron (*electron beam evaporator* ou *Electron Beam Physical Vapor Deposition*, EBPVD) du bâtiment haute technologie

(BHT). Les paramètres de dépôt sont très bien maîtrisés et il est possible de déposer sur substrat 200 mm une couche allant jusqu'à 1 µm d'aluminium.

-un équipement de pulvérisation (du bâtiment 41) qui permet d'effectuer un recuit directement dans la chambre de dépôt. Les paramètres de dépôt sont également très bien maîtrisés, les substrats sont de diamètre 200 mm et le dépôt peut être de 10 µm d'aluminium.

Bien que le dépôt ait été optimisé avec l'équipement de la PTA spécifiquement pour la formation d'alumine, il est nécessaire d'optimiser le dépôt sur une machine de substrats de 200 mm pour des raisons de débit de fabrication, donc soit au BHT, soit au « 41 ».

2.3.2 Adhérence au substrat et état de surface

Nous avons observé que la présence d'oxyde de silicium natif entre le substrat en silicium monocristallin hautement dopé et le dépôt altère le contact électrique nécessaire lors de l'anodisation. Il est donc indispensable de retirer l'oxyde de silicium natif du substrat par une désoxydation chimique avec l'acide fluorhydrique (HF) avant le dépôt d'aluminium. Il doit être alors réalisé dans la demi-heure qui suit ce nettoyage, afin d'éviter l'apparition d'une nouvelle couche native de silicium.

De plus, comme décrit dans les paragraphes 2.2.1 et 2.2.2, la nano-impression requiert une surface très peu rugueuse. Nous avons donc réalisé une cartographie de l'état de surface des dépôts d'aluminium avec un microscope à force atomique (*Atomic Force Microscope*, AFM) et mesuré leur rugosité de surface. Nous utilisons ici le calcul de rugosité par moyenne quadratique (*Root-Mean-Square Roughness*, rugosité RMS), dont la formule est :

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2} \quad (1)$$

où y_i est la distance verticale entre le $i^{ème}$ point de l'image AFM et la hauteur moyenne de l'image, et n est le nombre de points de l'image. Plus ce paramètre est faible, plus la rugosité de l'échantillon est faible également. Nous avons mesuré ce paramètre pour des dépôts de différentes épaisseurs (entre 0,5 et 10 µm) avec les trois équipements décrit au paragraphe 2.3.1, les images AFM et ces résultats sont présentés sur le Tableau 4.

Cependant, un deuxième paramètre doit être pris en compte pour l'optimisation de ce dépôt : l'adhérence de l'aluminium (et donc de l'alumine) au substrat. En effet, si le dépôt est réalisé à température ambiante, et sans recuit, il n'y a pas de diffusion des atomes d'aluminium dans la tranche de Silicium. La couche d'aluminium (ou d'alumine) est alors tellement peu adhérente au substrat, qu'elle se décolle systématiquement lors de l'anodisation. Il est donc primordial d'ajouter au dépôt une étape de recuit qui permet la diffusion des atomes d'aluminium dans le substrat (la température active la diffusion des atomes). L'inconvénient est qu'une température élevée va également augmenter la rugosité de la couche, il faut donc trouver un compromis entre la température qui permet une bonne adhérence, et une rugosité acceptable de la couche.

Différentes températures de dépôt ou de recuit (après le dépôt pour le BHT et le « 41 », et pendant le dépôt pour la PTA) sont testées. Le recuit nommé « cuivre » est une succession de 3 recuits de 10 min à 150, 250 et 350 °C, mis au point pour l'adhérence d'un dépôt de cuivre. Pour chaque recuit, le paramètre d'adhérence de l'alumine au substrat est présenté dans le Tableau 4 à titre qualitatif (basé sur l'expérience).

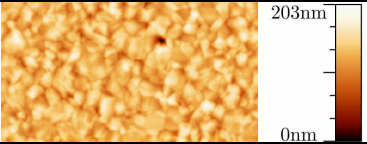
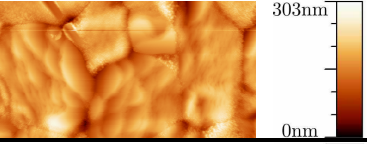
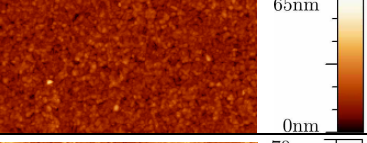
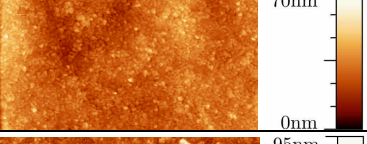
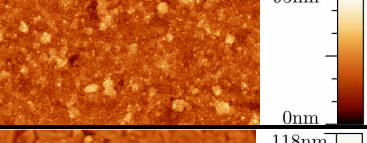
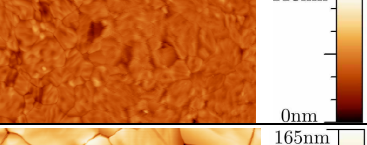
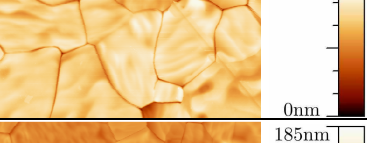
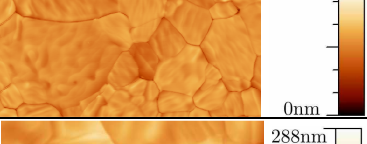

Machine/salle	Epaisseur dépôt	Recuit	Image AFM (15 x 7,5 μm^2)	Rugosité RMS	Adhérence de l'alumine au substrat
PTA Evaporateur par laser pulsé	500 nm	300 °C		24,8 nm	oui
	3000 nm	300 °C		33,6 nm	oui
LETI BHT Evaporateur par faisceaux d'électron	1000 nm	non		4.6 nm	non
		200 °C		7,7 nm	non
		300 °C		8,4 nm	moyenne
LETI « 41 » pulvérisation	500 nm	200 °C		6,6 nm	moyenne
	1000 nm	200 °C		9,2 nm	moyenne
		« cuivre »		11 nm	oui
	10000 nm	« cuivre »		29,5 nm	oui

Tableau 4 : Les différents dépôts d'aluminium avec les images AFM et mesures de rugosité. L'adhérence ou non de la couche d'alumine final est constatée.

Si nous observons les images AFM de la surface des différents échantillons, d'un point de vue de l'aspect de la surface, les échantillons de la PTA ont des « grains » d'aluminium relativement petit, mais avec un grand relief. L'aluminium déposé par évaporateur au BHT possède des « grains » très petits et un relief faible. Enfin l'aluminium du « 41 » a des « grains » larges et peu de relief. Ces observations sont confirmées par les mesures de rugosité, globalement bien plus faible pour l'aluminium du BHT et du « 41 », mais plus élevée pour l'Al de la PTA. Nous observons également que la rugosité augmente avec l'épaisseur du dépôt : une épaisseur de 10 μm donne une rugosité élevée même par un dépôt au « 41 ». Elle augmente aussi avec la température de recuit de l'aluminium.

D'un point de vue de l'adhérence au substrat, la méthode de recuit post-dépôt dans une autre chambre de recuit (comme c'est le cas pour l'aluminium déposé au BHT) n'est pas validée. En effet, l'adhérence est quasi nulle pour tous les échantillons du BHT. En revanche, le dépôt de la PTA et du « 41 » convient bien à partir d'une température de recuit de 300 °C. Le dépôt au « 41 » semble donc convenir le mieux aux cahiers des charges dans la limite d'une épaisseur de dépôt inférieure à 10 μm .

En conclusion générale, nous pouvons valider les étapes de fabrication suivante pour le dépôt d'aluminium : désoxydation du substrat par l'acide fluorhydrique, et enchaînement avec l'étape de dépôt, dépôt dans le pulvérisateur du « 41 », suivi des recuits successifs de 10 min à 150, 250 et 350 °C, dit « recuit cuivre ».

2.4 Nano-impression de l'aluminium

La seconde étape du procédé est la texturisation de la surface d'aluminium par la technique de lithographie par nano-impression. Celle-ci comprend diverses aspects, dont la fabrication du moule, le dépôt de la résine, l'impression en elle-même et enfin la gravure (transfert du dessin de la résine dans l'aluminium). Toutes ces étapes doivent être répétitives, rapides, les dessins doivent être homogènes sur des surfaces les plus grandes possibles et fidèles aux dessins initiaux.

2.4.1 Fabrication du moule

La première étape de la pré-texturisation par impression consiste à fabriquer le moule de nano-impression. Il doit être couvert d'un réseau hexagonal de plot (complémentaire du dessin final à graver sur l'aluminium). La période du réseau du moule est ajustée à la période des pores visée pour l'alumine, (entre 50 nm et 450 nm). Les plots doivent être d'un diamètre et d'une hauteur adaptée pour l'impression comme décrit dans la partie 2.2.1. Les moules de nano-impression sont réalisés au laboratoire sur des plaques de silicium monocristallines : le matériau est adapté (résistance mécanique et thermique), les techniques de lithographies et de gravures sont très largement maîtrisées sur le silicium par le laboratoire LTM et les équipements sont disponibles au LETI.

Lithographie par faisceau électronique gaussien :

La technique de lithographie par faisceau gaussien d'électron est utilisée ici pour dessiner le réseau de plot sur une résine déposée sur la plaque de Si couverte d'une couche de SiO_2 . Les différentes étapes de l'exposition d'un réseau de plots dans une résine négative sont schématisées dans la Figure 15, et décrites ci-dessous :

- une résine polymère sensible aux électrons (c'est-à-dire qui réagit chimiquement à l'exposition) est déposée sur le substrat par enduction centrifuge (décrite plus en détail au paragraphe 2.4.3),
- le faisceau d'électron expose point par point (procédé sériel) la résine aux endroits nécessaires en fonction du dessin. La résine est négative : l'exposition au faisceau la rend insoluble à un solvant (l'énergie apportée par le faisceau permet de créer des liaisons et de réticuler la résine),
- la résine est développée dans une solution adaptée (développeur). Il ne reste que le dessin exposé (dans le cas de la résine négative).

Une gravure anisotropique telle la gravure par plasma permet de transférer le dessin dans le substrat. Dans notre cas, le dessin est d'abord transféré dans une couche de SiO_2 , afin que celui-ci serve de masque pour la gravure dans le silicium à la place de la résine. L'intérêt est que ce matériau, SiO_2 , est plus résistant aux plasmas que la résine. Il permet donc une gravure plus profonde et plus nette des plots. Les plasmas de gravure du SiO_2 et du Si sont des plasmas de type CF_4 pulsés. Un plasma de type O_2 est utilisé pour retirer la résine réticulée. Après la gravure, nous obtenons un réseau hexagonal de plots cylindriques qui servira de moule pour la nano-impression.

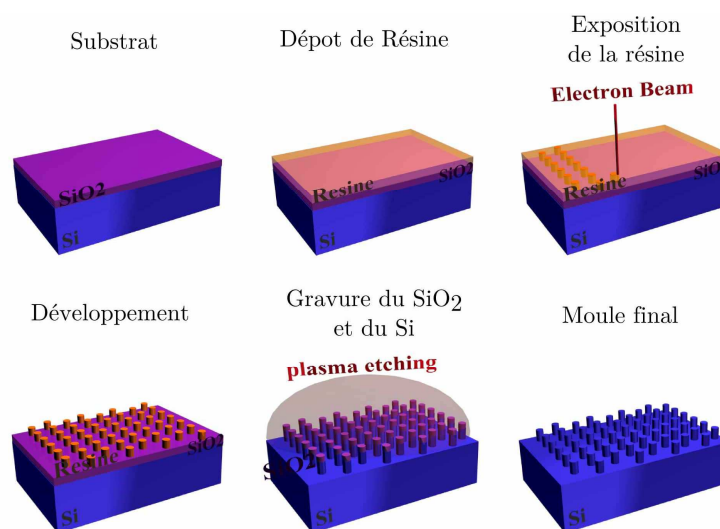


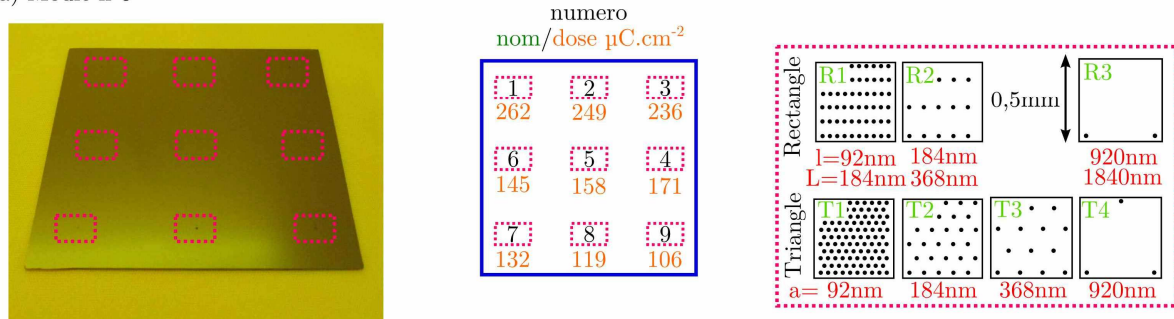
Figure 15 : Schématisation de la technique de lithographie par faisceau d'électron sur substrat SiO_2 , par une résine négative.

Cette technique de lithographie est apparue dans les années 1969, [151], elle est maintenant largement maîtrisée. La plus petite taille d'objet réalisé par faisceau d'électrons gaussien est de 15 nm, [152], avec une résine de haute qualité et une grande maîtrise de la technique. Cependant, lorsque l'on réalise une exposition d'un réseau d'objet, l'effet de proximité (effet de l'exposition des objets proches) diminue largement la période accessible. Cet effet apparaît pour des périodes en dessous de 100 nm, et est très significatif en dessous des périodes de 30 nm, [153]. Pour un réseau de lignes, la plus basse période atteinte avec cette méthode est de 20 à 25 nm de distance entre les lignes, [154]. S'agissant d'un réseau de plots, nous pouvons espérer avec cette méthode des périodes légèrement supérieure à cette dernière valeur.

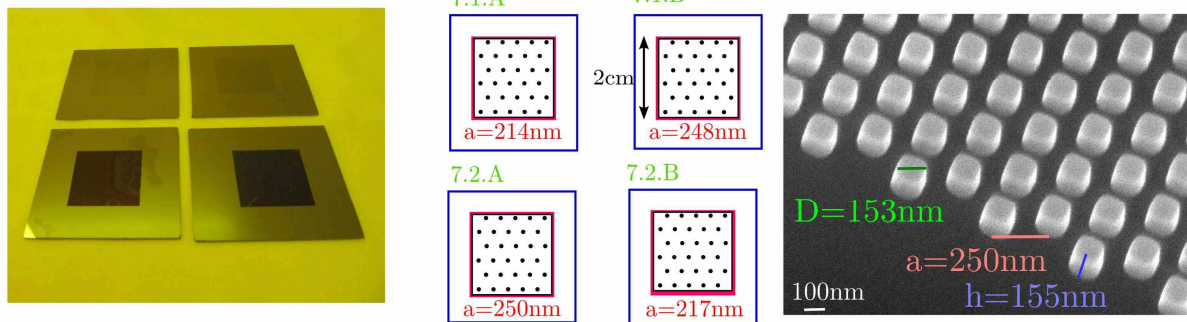
Toutefois, il existe des limitations concernant le temps nécessaire à l'exposition de la résine. En effet, une meilleure résolution est plus longue en temps d'écriture car la taille du faisceau (et donc son courant, et la dose délivrable en un certain temps) est réduite. De plus il faut également raffiner le pas du dessin. Comme la machine possède une certaine fréquence de balayage d'un point à un autre, le procédé ralentit puisqu'il y a plus de points à adresser. Les temps d'utilisation de la machine étant limités, nous ne pouvons atteindre une résolution et une période aussi faible que celle décrite ci-dessus (25 nm) sur de grandes surfaces.

Ainsi, les réseaux obtenus grâce à cette méthode sont des réseaux hexagonaux ou rectangulaire de plots de 60 nm de diamètre, d'une hauteur d'environ 70 nm et avec une période de 92 nm à 920 nm. La surface couverte est alors de 0,25 mm². Tous ces réseaux sont sur un unique moule, le moule n° 5. La photographie de ce moule et son schéma sont présentés sur la Figure 16 a).

a) Moule n°5



b) Moules n°7



c) Moules n°8

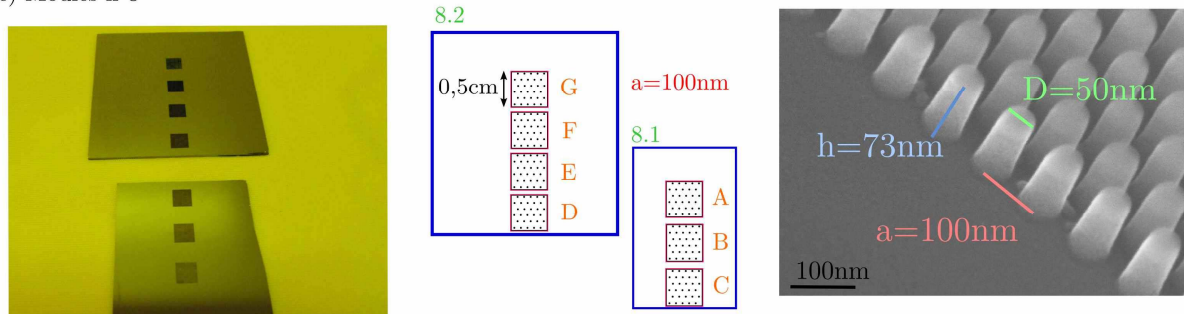


Figure 16 : Les différents moules de nano-impression réalisés au laboratoire, photographie, schémas, et Image MEB, des moules a) n°5, b) n°7, c) n°8.

Sur ce moule, nous avons réalisé 9 zones (numérotée de 1 à 9) comprenant divers réseaux de plots. Il s'agit en réalité d'une répétition du même dessin de moule pour

différentes doses du faisceau. Pour chaque dose, nous avons réalisé 7 réseaux de plots différents sur des surfaces de $0,25 \text{ mm}^2$ de côté. Les réseaux sont rectangulaires ou triangulaires/hexagonaux et les périodes varient entre 92 et 920 nm. Chaque réseau est de qualité correcte (réseau régulier) pour des doses spécifiques. Ainsi, les réseaux R1 et T1 sont de bonne qualité pour les doses n° 7 et 8, les réseaux R2 et T2 pour les zones n° 4, 5 et 6, et les réseaux R3, T3 et T4 pour les zones n° 1 à 4.

Nous avons réalisé des tests afin d'obtenir des moules avec une période plus faible (70 nm) ou des diamètres plus faibles (30 et 50 nm), sans succès, malgré l'étalonnage de la dose. Les images MEB de la résine après développement d'un de ces tests sont présentées sur la Figure 17. Nous observons des plots réguliers sur certaines zones et irrégulier, voir absent, sur d'autre zones (Figure 17 a). Les diamètres des plots sont toujours de 60 nm, (Figure 17 b). Cet échec est attribué à la mauvaise qualité de la résine (proche de sa date de péremption) et à des difficultés de développement (mauvais contraste, mauvaise adhérence et forces capillaires qui « colle » les plots ensemble), malgré l'utilisation d'une piste automatique de développement.

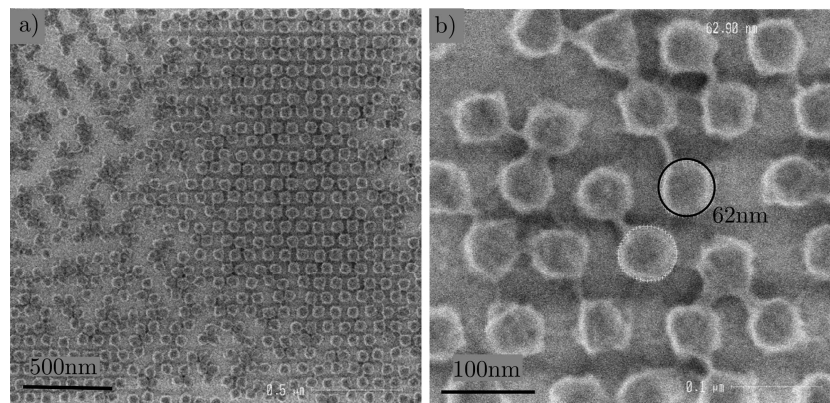


Figure 17 : Image MEB de la résine après développement des tests de moules de diamètres de plots de 30 nm, a) vue d'ensemble, b) zoom sur une zone avec des plots (zone surexposée donnant des plots plus grands que ceux visés).

Lithographie par faisceau électronique à géométrie formée variable

Par ailleurs, la lithographie électronique par faisceau gaussien ne nous permet pas d'exposer une surface plus grande que $0,25 \text{ mm}^2$ (celle du moule n° 5 présenté ci-dessus). Une autre technique a donc été utilisée pour obtenir des surfaces plus grandes : le faisceau à géométrie formée variable (*variable shape beam*). Celui-ci décompose le dessin à exposer en formes géométriques primaires (cercle, triangle, carrée, etc.) et expose chaque forme en une fois. Le faisceau gagne un temps considérable et une surface plus grande peut être envisagée. Cependant, cette amélioration se fait au détriment de la taille atteignable des objets (objets de moins de 50 nm impossibles).

Grâce à cette méthode, les moules n°7 et les moules n°8 ont été fabriqués : ils sont présentés sur la Figure 16 b) et c). Les moules n°7 sont des réseaux triangulaires (triangles isocèles de hauteur 250 nm et de base 215 nm) et de diamètre de plot de 150 nm ou 70 nm. Une image MEB de ce type de moule est présentée dans la Figure 16 b). Ces réseaux couvrent une surface de 4 cm^2 , soit 1600 fois plus grande que la surface des moules n°5. Les caractéristiques de ces 4 moules sont présentées dans le Tableau 5.

Les deux moules n°8 sont des réseaux réguliers triangulaires de période 100 nm et de diamètre de plots de 50 nm. Ce motif de surface 0,25 cm², est répété pour différentes doses (nommée de A à G).

L'ensemble des caractéristiques des moules sont réunies dans le Tableau 5, présenté ci-dessous. Les informations ci-listées y sont indiquées : nom, type de lithographie, aires des réseaux, nombre de zones, nombre de doses, période, diamètre et hauteur des plots.

Faisceau	Nom du Moule	Nombre de Dose	Nom de Réseaux	Surface (cm ²)	Période (nm)	Diamètres des plots (nm)	Hauteur des plots (nm)
Gaussien	n°5	9 ; De 5.1 (forte dose) à 5.9 (faible dose)	Rectangulaire 1 (R1)	0,0025	92 x 184	~60	70
			R2		184 x 368		
			R3		920 x 1840		
			Triangulaire 1 (T1)		92		
			T2		184		
			T3		368		
			T4		920		
Formé variable	n°7	1	7.1.A	4	214	130	150
			7.1.B		248	165	
			7.2.A		250	60	~60
			7.2.B		217	50	
	n°8.1	3	A, B, C	0.25	100	50	73
	n°8.2	4	D, E, F, G				

Tableau 5 : Présentations des caractéristiques des trois moules principaux.

Ces trois moules, possédants chacun des caractéristiques différentes, permettront de réaliser de nombreux réseaux finaux d'alumine. Par ailleurs, le moule n° 7 avec sa surface de 4 cm², est le plus grand moule de nano-impression dédié à l'alumine réalisé actuellement, [101-103].

2.4.2 Traitement de surface du moule

Le moule de nano-impression en silicium n'est pas utilisable directement après sa fabrication (décrite dans le paragraphe ci-dessus 2.4.1). En effet, son énergie de surface est trop élevée. L'énergie de surface d'un matériau traduit la capacité d'un matériau à adsorber d'autres molécules : plus elle est élevée, plus le matériau va tendre à réduire son énergie de surface par l'adsorption de contaminants. Concernant le moule de nano-impression, c'est une information cruciale car elle permet de prédire le comportement d'adhésion (ou de collement) à la résine. Si elle est élevée, la résine risque de coller au moule pendant l'impression, et ainsi elle dégrade rapidement ce moule et le transfert du motif dans la résine n'est pas satisfaisant. De ce fait, comme pour de nombreux matériaux utilisés pour les moules de nano-impression, il est nécessaire de réaliser un traitement de surface dans l'objectif de diminuer cette énergie.

Le traitement de surface développé au LTM, est constitué d'une monocouche auto-assemblée (*self assembled monolayer*, SAM) greffée par liaisons covalentes sur la surface du

silicium directement. Les molécules utilisées sont des polymères fluorées, d'une solution commerciale nommée Optool™ DSX (Daikin Industries, Ltd., Japon). Cette molécule présentée sur la Figure 18 a) est parfaitement adaptée à l'application. En effet, elle possède une longue chaîne carbonée avec des atomes de fluors, qui est très hydrophobe, et permet de diminuer considérablement la tension de surface. Ces chaînes sont utilisées dans les traitements de surface de nombreux matériaux. La tête de la molécule composée du groupement $-\text{Si}-\text{O}-(\text{CH}_3)_3$, permet de réaliser des liaisons covalentes avec des atomes surfaciques de silicium. La réaction est une substitution nucléophile, décrite sur la Figure 18 b). L'un des points forts de cette molécule est qu'elle peut créer des liaisons chimiques (donc forte) avec le substrat et avec ses voisins. Ainsi, la couche est compacte et résistante, [155].

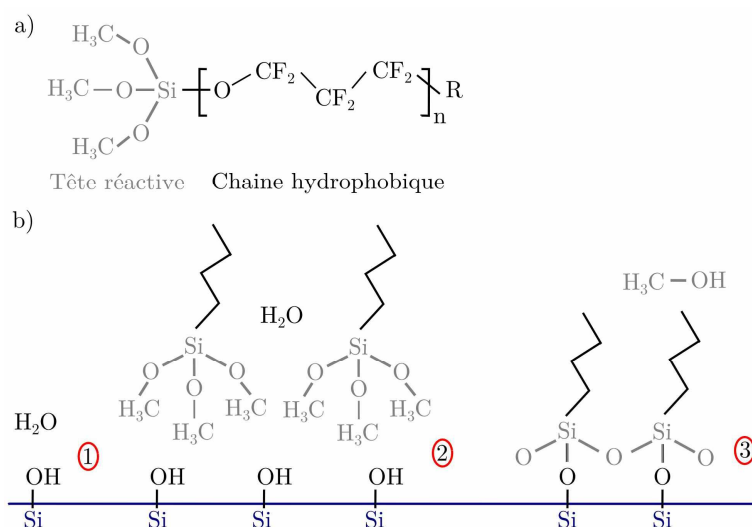


Figure 18 : Traitement de surface du moule en Silicium, a) molécule d'Optool™ DSX, n= [30 ;40] ; R=CF₃, b) réactions chimiques en surface.

Le protocole de dépôt de cette SAM est relativement simple :

- un premier nettoyage de la surface de silicium par l'eau, l'acétone, et l'isopropanol permet de retirer d'éventuelles contaminations particulières ou organiques,
- un deuxième nettoyage par un mélange (1/1 en volume) d'acide sulfurique (96 %) et d'eau oxygénée (30 %) permet d'améliorer encore le nettoyage de la surface et favorise la présence de liaisons pendantes $-\text{SiOH}$ en surface. Ceci facilite la création des liaisons chimiques avec les molécules d'Optool, et donc le dépôt de la SAM,
- le moule est ensuite trempé dans la solution d'Optool™ DSX à 0,1 wt% (dilué dans le perfluorohexane), pendant 1 min. Les molécules vont alors s'adsorber sur la surface de silicium comme décrit sur la Figure 18 b),
- le moule est ensuite laissé dans une atmosphère saturée en eau et à 65°C pendant 60 min au minimum. La présence d'eau permet les réactions décrites sur la Figure 18 b), et la chaleur active cette réaction. Après les 60 min, les liaisons chimiques sont établies et la monocouche est réalisée,
- le moule est ensuite rincé dans le solvant de l'Optool™ DSX, le perfluorohexane, pour retirer les molécules fluorées excédentaires et non fixées à la surface. La tension de surface est de 70.68 mN.m⁻¹ avant dépôt de la couche de molécules fluorées contre 10.15 mN.m⁻¹ après le dépôt (mesures avec la méthode d'Owens et Wendt).

Grâce à cette technique, le temps de vie du moule sera augmenté, car la résine ne collera pas ou très peu au moule, [156]. En effet, nous n'avons pas observé de dégradations des propriétés de surface des moules tout au long des travaux de thèse (sauf par réticulation de la résine imprimée suite à un défaut de la presse). Par ailleurs, il peut être redéposé si besoin, il faut alors retirer la couche d'optool défectueuse par un plasma O_2 avant les étapes décrites ci-dessus. Ce type de dépôt est donc très résistant (les liaisons sont covalentes) et convient parfaitement ici.

2.4.3 Dépôt de résine

Les substrats de silicium $\langle 100 \rangle$ sur lesquels la couche d'aluminium a été déposée selon la méthode décrite au paragraphe 2.3 sont clivés aux dimensions du moule de nano-impression. Il est important d'effectuer proprement cette étape car toute présence de poussière de silicium sur l'échantillon endommagera le futur dépôt de la résine (présence de comètes : zones sans résines autour de la poussière et dans son sillage).

La résine thermoplastique utilisée pour la nano-impression au LTM est la NEB22 (Sumitomo Chemicals, Japon). Cette résine, comme la plupart des résines, ne peut se déposer en présence de molécule d'eau à la surface de l'échantillon. L'aluminium, ou l'oxyde natif d'aluminium est un matériau hydrophile, donc couvert d'une fine couche de molécules d'eau lorsqu'il est laissé à l'air libre. Pour permettre le dépôt de la résine, il est important de d'abord retirer l'eau par une simple évaporation : recuit sur plaque chauffant à $110\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 min. De plus, il faut déposer un promoteur d'adhésion. Ces composés vont remplacer les groupements hydrophiles en surface par des groupements hydrophobes. Le produit utilisé ici est le *Ti prime* (Microchemicals, Allemagne). Son avantage par rapport à l'hexamethyldisilazane (HDMS) utilisé plus couramment en microélectronique, est qu'il peut plus facilement se déposer par enduction centrifuge. Le dépôt est donc très rapide et aisée. Par ailleurs, il donne de meilleurs résultats sur les métaux.

Dans notre cas, après les deux minutes de recuit de déshydratation de la surface de l'échantillon, le *Ti prime* est déposé avec l'enduction centrifuge à $3000\text{ tour.min}^{-1}$, pendant 30 s. Le substrat est ensuite recuit 2 min sur une plaque chauffante à $110\text{ }^\circ\text{C}$, afin d'évaporer les résidus éventuels de solvant. L'épaisseur de cette couche d'accroche est extrêmement fine (elle ne peut pas être mesurée à l'éllipsomètre, elle est donc inférieure à 1 nm).

Nous déposons ensuite la résine, la NEB22, sur le substrat par la technique d'enduction centrifuge. La résine liquide à déposer est placée au centre du substrat, qui est ensuite mis en rotation rapide (de l'ordre de milliers de tour par minute). Selon la vitesse de rotation et le type de résine, la couche sera plus ou moins épaisse. La relation de l'épaisseur de la résine avec nombre de tour par minute suit généralement une asymptote décroissante. Cette technique est très utilisée en micro et nanoélectronique car elle est très simple et peu coûteuse, et donne d'excellents résultats (homogénéité de l'épaisseur de la résine).

Sur l'enduction centrifuge à disposition au LTM (Polos, Pays-Bas), la courbe de l'épaisseur de la résine en fonction de la vitesse de rotation ont été calibré pour le dépôt de la résine NEB22 et ses différentes dilutions. En effet, plus la résine est diluée, plus l'épaisseur est fine. Chaque dilution de cette résine est donc adaptée à une gamme d'épaisseur donnée. Ainsi, pour la dilution nommée par le fabricant A1 de la NEB22, il est possible de déposer une couche de 120 nm à $3000\text{ tour.min}^{-1}$. Afin d'atteindre des épaisseurs de résine de moins

de 120 nm, nous avons réalisé une dilution de la résine NEB22 A1 par deux (dilution en utilisant du PGMEA), nommée NEB22 A1/2. La courbe asymptote de l'évolution de l'épaisseur de la résine en fonction de la vitesse de rotation de l'enduction centrifuge est présentée en Figure 19.

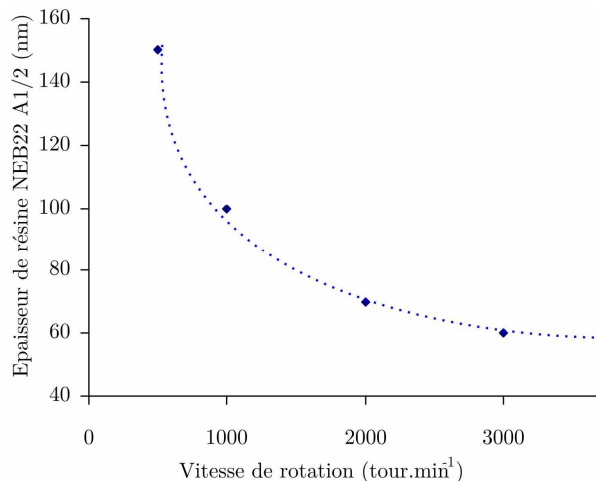


Figure 19 : Courbe de calibration de dépôt de la résine NEB22 A1/2 avec l'enduction centrifuge.

L'épaisseur de la résine a été optimisée pour chacun des moules présentés au paragraphe 2.4.1. En effet, comme expliqué au paragraphe 2.2.1, ce paramètre est déterminant pour l'impression. Une trop faible épaisseur de résine peut conduire à des défauts de résine en dehors de la zone « utile », un tel cas est présenté sur la Figure 20 a). Nous observons des « bulles », zones sans résine, régulièrement espacées sur le substrat. Si ces zones concernent uniquement les zones extérieures au réseau, cela ne pose pas de problème particulier pour la suite des expériences. En revanche un cas similaire, (manque de résine) peut impacter les zones de réseau elle-même. Sur la Figure 20 b) et c), nous présentons deux exemples de défaut de résine sur les zones imprimées. Le réseau présente de larges trous sans résine, et donc sans le motif à imprimer.

Les derniers défauts de la couche de résine sont l'effet inverse : une trop grande épaisseur de résine. Si une forte épaisseur permet d'obtenir un réseau très bien imprimé et sans zone de défaut, elle rend la gravure impossible. Un tel exemple est présenté sur la Figure 20 d). En effet, nous observons une épaisseur de couche résiduelle disproportionnée par rapport à l'épaisseur des plots en eux même. Le temps de gravure par plasma de cette couche résiduel sera donc long et la gravure risque d'être moins conforme au dessin initial. De plus la marge d'arrêt de cette gravure (moment où la couche résiduelle est complètement gravée, mais où le dessin en résine est toujours présent et conforme) est extrêmement faible dans le cas présenté sur la Figure 20 (hauteur du plot faible).

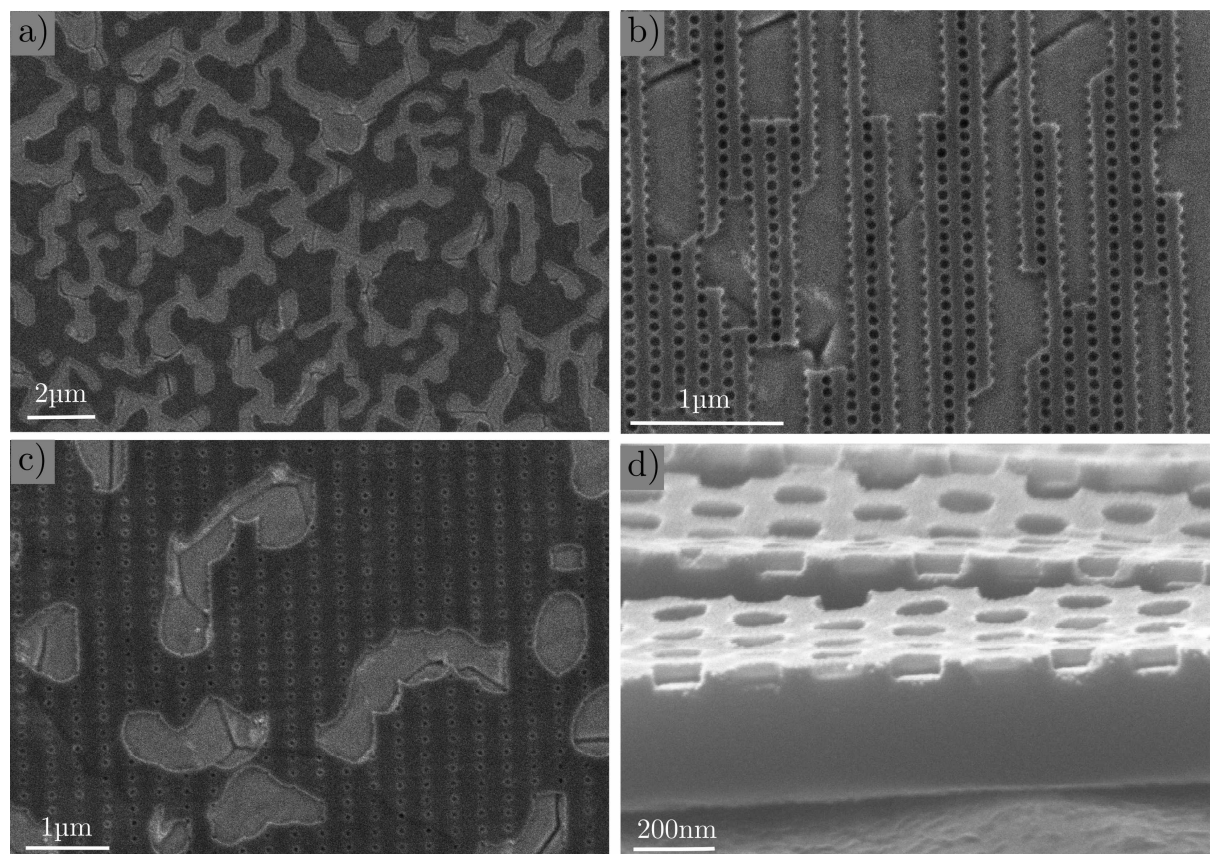


Figure 20 : Image MEB de la résine après impression, a) défaut de résine en dehors de la zone utile du moule, b) et c) défauts de résine plus ou moins important dans la zone utile de l'impression, d) épaisseur initiale de résine trop importante par rapport à la hauteur des plots imprimés (couche résiduelle disproportionnée).

Ainsi pour chaque moule, nous avons déterminé l'épaisseur la plus adaptée, et donc la dilution de la résine adéquate ainsi que la vitesse de rotation de l'enduction centrifuge adaptée. Les valeurs, concernant un dépôt d'aluminium de 1 µm, sont réunies dans le Tableau 6 ci-dessous. Les épaisseurs de résine ont été mesurées avec un ellipsomètre. Les images MEB des impressions après l'optimisation de l'épaisseur de la résine sont présentées dans le paragraphe 2.4.4.

Nom du moule	Dilution de la NEB22	Vitesse de dépôt (tour.min ⁻¹)	Epaisseur de résine (nm)	Hauteur de la couche résiduelle (nm)
5.1 à 5.9	A1/2	1000	100	30
7.1.A et 7.1.B	A1/2	1000	100	~50
7.2.A et 7.2.B	A2	6000	240	90
8.1 et 8.2	A1/2	1000	100	30

Tableau 6 : Caractéristiques du dépôt de résine pour chaque moule.

2.4.4 Impressions

Après le dépôt de la résine, nous réalisons l'étape d'impression. La nano-impression utilisée dans notre cas est une impression thermique standard. Les raisons de ce choix ont été évoquées dans le paragraphe 2.2.2. La principale presse utilisée dans cette thèse est une

presse chauffante EVG 520, (EVGroup, Autriche). Cette machine est constituée d'une chambre dans laquelle il est possible d'effectuer un vide. Un vérin hydraulique permet d'établir une pression contrôlée entre deux plateaux métalliques (chucks) qui transmettent la chaleur. Les paramètres de pression dans la chambre, pression entre les plateaux et de températures sont donc contrôlables. Par ailleurs, il existe également un système de refroidissement. Une photographie de cette machine est présentée en Figure 21.

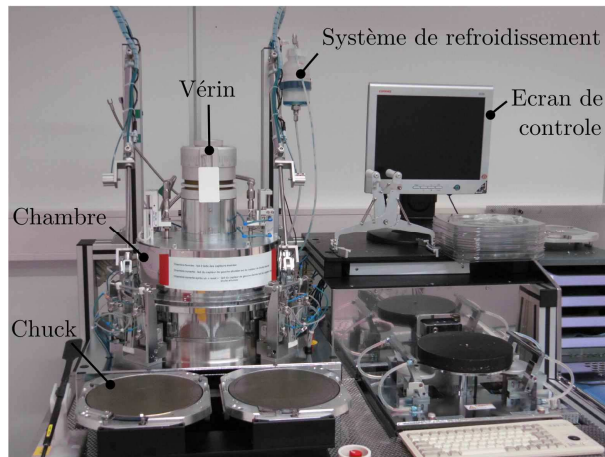


Figure 21 : Photographie de la presse utilisée, et indication des principaux éléments.

L'échantillon et le moule sont placés dans la chambre l'un contre l'autre et aligné à l'œil. Afin, de limiter le risque de casse des échantillons et du moule pendant l'établissement de la pression, il est nécessaire de les protéger par une mousse qui permet d'absorber les éventuelles contraintes mécaniques (causées par une poussière de silicium par exemple). Cette mousse est spécialement conçue pour cette application et permet de transmettre la température. La mousse est ensuite recouverte de papier « salle blanche » afin d'éviter qu'elle ne colle aux plateaux lors de la séparation. Cet ensemble feuille, mousse, échantillon, moule, mousse, feuille, est couramment appelé « sandwich ».

Le sandwich est placé au centre de la chambre, puis nous effectuons les étapes décrites sur les schémas présenté sur la Figure 22, et ci-dessous :

- la chambre est fermée, et un vide à 0.1 bar est établi. Ce vide permet d'évacuer l'air et donc de limiter les bulles éventuelles dans la résine entre le substrat et le moule. Après cette étape, le moule est collé contre la résine,
- en même temps que cette étape qui environ 3 minutes, les plateaux haut et bas sont chauffés à la température désirée. Ici, puisqu'il s'agit de la NEB22 dont la température de transition vitreuse est de 80°C, la température est établie à 120 °C, soit comme recommandé environ 40 °C au-dessus de la Tg. Il faut cependant rester vigilant, lors de l'impression à ce que cette température ne dépasse pas les 130 °C (la température dévie parfois). En effet, à 130 °C, la résine commence à se réticuler (elle est proche de sa température de réticulation, de 140 °C). La résine devient alors impossible à imprimer correctement, et de plus elle colle et endommage le moule,
- lorsque la pression et la température sont à leurs valeurs nominales, la force d'impression entre les plateaux est établie à l'aide du vérin. Nous avons déterminé au cours de ces travaux, qu'une pression de 0.2 kN.cm⁻² donne les meilleurs résultats. Nous adaptons donc la valeur de la pression en fonction de la surface du moule. Cette pression est maintenue

5 min, afin de laisser le temps à la résine rendue molle de prendre la forme complémentaire du moule,

-après cette étape, le vide dans la chambre et la pression entre les plateaux sont arrêtés. Nous ne réalisons pas d'étape de refroidissement du sandwich avant de retirer la pression et la température, car la machine est très lente (il faut rajouter plus d'une demi-heure au procédé) et cela s'avère inutile dans notre cas. En effet, le seul fait d'ouvrir la chambre et de laisser le « sandwich » à l'air libre permet de rapidement atteindre une température en dessous de la T_g , sans pour autant observer de déformation sur les motifs imprimés en effectuant cette étape hors de la chambre (donc sans la pression du piston). Le choix a donc été fait d'éviter cette étape de refroidissement afin d'être plus efficace dans le procédé. Le moule et le substrat, sont ensuite séparés par simple action mécanique (lame entre les plaques de Si). La totalité de l'impression dure entre 20 et 25 min.

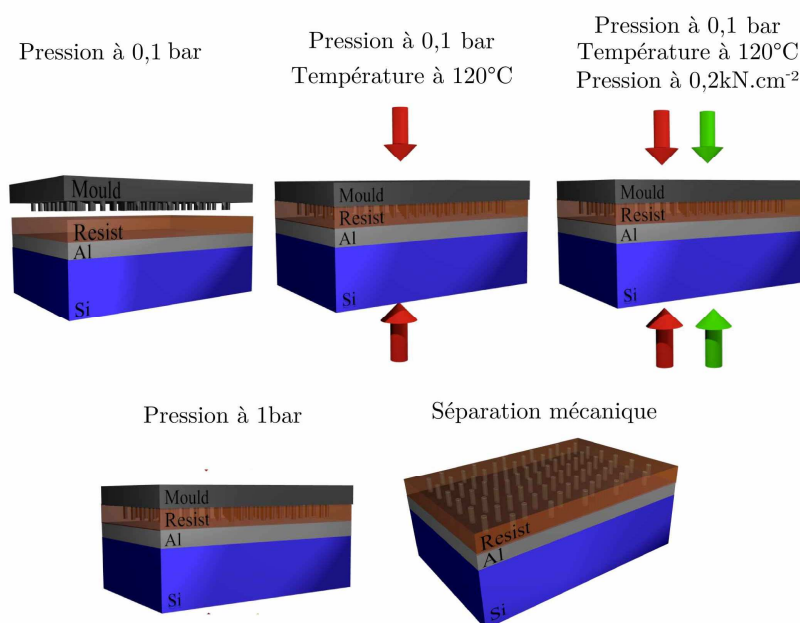


Figure 22 : Schémas détaillés des différentes étapes de la nano-impression.

Les résultats, après optimisation de l'épaisseur de la résine et des paramètres d'impression, sont satisfaisants. En effet, même les surfaces les plus grandes (4 cm^2) ou les réseaux avec de petits plots ou une petite maille s'impriment parfaitement. Deux exemples d'impressions sont donnés en Figure 23 a) pour un réseau de plots de 100 nm et b) pour un réseau de 217 nm de période et 4 cm^2 de surface. Nous pouvons remarquer sur ces images la régularité de l'impression du réseau et de la forme des plots et l'absence de tout défaut ponctuel aussi bien en vue de dessus qu'en coupe. La couche résiduelle est d'épaisseur acceptable dans les deux cas présentés (bon contraste entre la hauteur des motifs et la hauteur de la couche résiduelle).

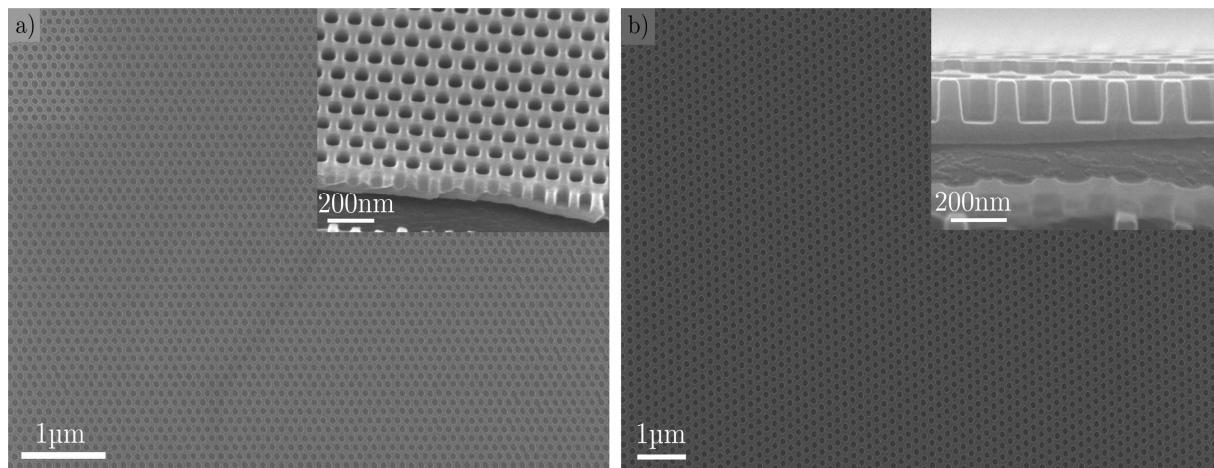


Figure 23 : Image MEB d'échantillons après nano-impression, a) vue du dessus d'un échantillon de période 100 nm (moule 8), en insert, vue à 45 °, b) 2échantillon de période 217 nm (moule 7.2.a), insert, vue à 90 °.

Cependant, la nano-impression est une technique de lithographie par contact. Les résultats restent donc soumis à l'absence totale de poussière ou particule entre le moule et l'échantillon. Bien que toutes les précautions soient prises dans notre cas, il arrive que sur une surface de 4 cm², une particule s'intercale. Dans ce cas, il se forme un cercle autour de la poussière où l'impression est inexistante. Un tel cas est présenté sur la Figure 24 (échantillon de gauche). Nous remarquons bien la large zone sans impression. S'il n'y a pas de poussière, l'impression est de parfaite qualité, comme présenté sur la Figure 24 (échantillon de droite). Il n'y a alors quasiment aucun défaut sur la zone imprimée.

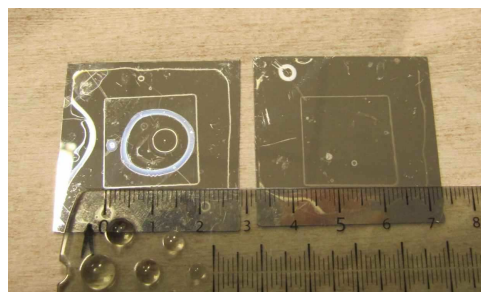


Figure 24 : Photographie d'un échantillon après impression de la résine, avec présence de particule à gauche, et sans présence de particule à droite.

2.4.5 Gravure

La dernière étape de la pré-texturisation est le transfert de la structure de la résine imprimée dans la surface de l'aluminium. Nous avons opté pour une gravure sèche par plasma. Ce type de gravure apporte plusieurs avantages : anisotropie, adéquation au dessin initial, peu d'altération de l'échantillon, homogénéité même pour les grandes surfaces. L'inconvénient de cette méthode est qu'elle demande une bonne préparation des échantillons, et qu'elle nécessite l'accès à des machines de gravure plasma. Ici, nous avons principalement utilisé une chambre à torche à plasma ICP (*inductively coupled plasma*, ICP) de modèle Centura 5200 (Applied Materials, Etat-Unis).

La gravure se déroule ensuite en 10 étapes consécutives qui servent alternativement de nettoyage de la chambre, de conditionnement de la chambre, ou de gravure à proprement parler. Les trois étapes « utiles » sont la gravure de la couche résiduelle de la résine (présentée aux paragraphes 2.2.1 et 2.4.3), qui permet l'ouverture jusqu'à l'aluminium des dessins imprimés. En deuxième, il s'agit de la gravure de l'aluminium aux endroits où le substrat est apparent, et en troisième le retrait total de la résine sur toute la surface de l'échantillon. Ces étapes sont schématisées sur la Figure 25.

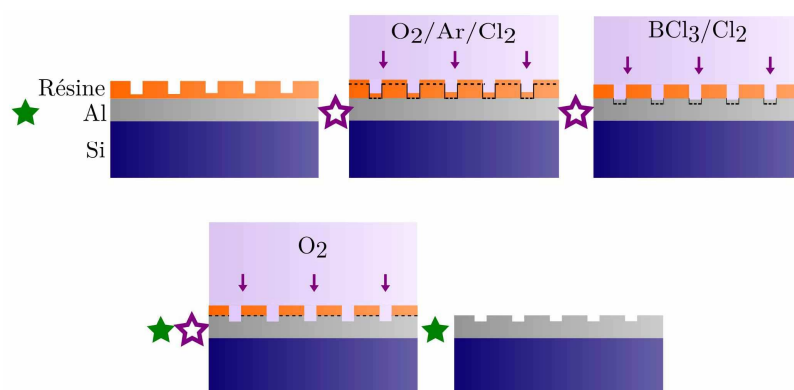


Figure 25 : Schématisation des étapes de gravure pour la structuration de la surface de l'aluminium, les étoiles vertes pleines correspondent à des étapes de nettoyages, les étoiles violettes vides, aux conditionnements.

Nous détaillons dans ce rapport toutes les étapes sans justifier tous les paramètres de gravure choisis. En effet, nous avons jugé intéressant pour une utilisation future de présenter ces paramètres, cependant les mécanismes en jeu dans la gravure plasma ne sont pas l'objet de ce travail de thèse. Les dix étapes sont présentées ci-dessous et schématisées sur la Figure 25, et les détails expérimentaux sont réunis dans le Tableau 7 :

- nettoyage initial de la chambre par un plasma SF_6 et O_2 , pendant 60 s, sur une plaque de Si couverte d'une épaisse couche de SiO_2 et dédiée à ce nettoyage (recette : *DPS CLEAN SF6O2*) ; les éventuels résidus de molécule présent dans la chambre sont éliminés,
- conditionnement de la chambre au plasma de gravure de la couche résiduelle par un plasma O_2 , Cl_2 et Ar pendant 30 s sur plaque de silicium (dédiée), (recette : *DPS STI BARC*) ; les étapes de conditionnement permettent d'assurer un plasma homogène dès les premiers instants lors de la gravure effective de l'échantillon. Effectivement, la chambre est soumise au même plasma que l'étape de gravure, ainsi seuls les molécules impliquées par la suite sont présentes sur les parois de la chambre. Cette étape de conditionnement est systématiquement effectuée pour chaque étape décisive dans le processus de gravure de l'échantillon,
- gravure de l'épaisseur de résine correspondant à la couche résiduelle par le plasma décrit ci-dessus, mais cette fois sur l'échantillon en lui-même. Le temps de gravure est directement proportionnel à l'épaisseur de résine. En effet, comme schématisé sur la Figure 25, la résine est attaquée de manière identique sur toute sa surface. Il faut donc graver suffisamment de résine pour faire apparaître l'aluminium au fond des motifs, tout en conservant une épaisseur de résine suffisante pour résister à la gravure de l'aluminium

qui suit cette étape. Il est donc important pour chaque type d'échantillon de connaître précisément l'épaisseur de la couche résiduelle ; l'homogénéité ou même le transfert du dessin peut être altéré si cette étape est mal calibrée. Dans les conditions standards de gravure (c'est-à-dire pas d'ouverture de la chambre récente), nous avons calibré la vitesse de gravure à 3 nm.s^{-1} . Ainsi 10 s sont suffisantes pour graver 30 nm de résine dans le cas du moule n °5,

- conditionnement de la chambre au plasma de gravure de l'aluminium par un plasma BCl_3 et Cl_2 , pendant 15 s sur une plaque de Si (dédiée), (recette : *DPS Al ETCH*),

- gravure de l'aluminium de l'échantillon par ce même plasma, seule la partie découverte par la gravure de la couche résiduelle de la résine est gravée. La calibration de la vitesse de cette gravure est d'environ 1 nm.s^{-1} et la profondeur visée pour les trous est de 10 nm,

- nettoyage de la chambre après le plasma de gravure de l'aluminium par un plasma SF_6 et Cl_2 sur plaque SiO_2 pendant 90 s, (recette : *DPS CLEAN SF6Cl2*) ; après le plasma agressif de gravure de l'aluminium, il est impératif de nettoyer correctement la chambre, ce plasma permet de « consommer » les molécules restantes du plasma précédant éventuellement adsorbée sur les parois du réacteur,

- nettoyage de la chambre standard, par SF_6 et O_2 sur substrat SiO_2 pendant 60 s (recette : *DPS CLEAN SF6O2*),

- conditionnement de la chambre au plasma de gravure de la résine, O_2 , sur substrat en Si pendant 60 s (recette : *DPS STRIP*),

- retrait de la résine restante par gravure au plasma O_2 sur l'échantillon pendant 200 s,

- enfin, nettoyage final de la chambre au plasma SF_6 et O_2 sur substrat SiO_2 pendant 60 s.

Nom de recette	Objectif	Substrat	Gaz (sccm)	Temps (s)	Valeur du BIAS (W)	Valeur de la Source (W)	Pression (mTorr)
<i>DPS CLEAN SF6O2</i>	Nettoyage	SiO_2	SF_6 (170 sccm) O_2 (30 sccm)	60 à 90 s	1 W	800 W	30 mT
<i>DPS STI BARC</i>	Gravure conforme de la résine	Si ou Echantillon	Cl_2 (40 sccm) O_2 (30 sccm) Ar (30 sccm)	3 nm.s^{-1}	60 W	500 W	10 mT
<i>DPS Al ETCH</i>	Gravure Al	Si ou Echantillon	BCl_3 (30 sccm) Cl_2 (70 sccm)	$\sim 1 \text{ nm.s}^{-1}$	150 W	400 W	5 mT
<i>DPS CLEAN SF6Cl2</i>	Nettoyage plasma <i>DPS Al ETCH</i>	SiO_2	SF_6 (140 sccm) Cl_2 (30 sccm)	60 à 90 s	0 W	800 W	10 mT
<i>DPS STRIP</i>	Gravure résine	Si ou Echantillon	O_2 (90 sccm)	200 s	10 W	800 W	10 mT

Tableau 7 : Détail des paramètres utilisés pour chacun des 5 plasmas de la gravure des échantillons.

Une image MEB d'un échantillon est présentée sur la Figure 26. Après cette étape de transfert du dessin dans l'aluminium, nous obtenons bien une surface d'aluminium pré-texturée de petits trous (profondeur environ 10 nm) régulièrement espacés sur le substrat, en

système hexagonal ou rectangulaire. Nous pouvons affirmer que la régularité des trous est très bonne (diamètres, position, profondeur) et que des surface de 4 cm^2 sont atteintes. Le résultat final de l'impression correspond bien à l'objectif initial.

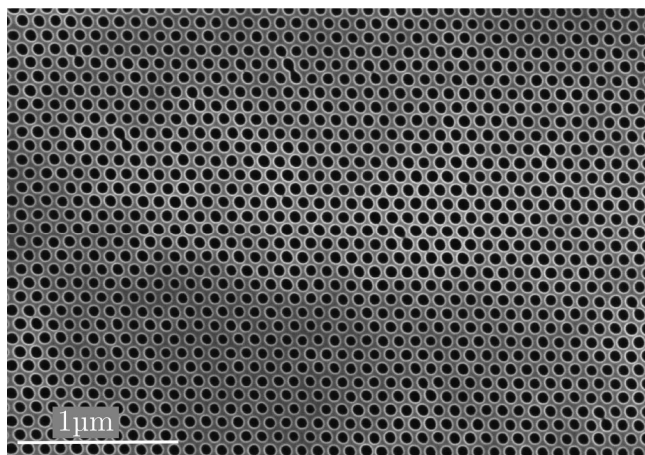


Figure 26 : Image MEB d'un échantillon après les étapes de gravure décrit ci-dessus.

2.5 Anodisation après nano-impression

Après les étapes de dépôt de l'aluminium et de pré-texturisation de sa surface, l'alumine nano-poreuse est fabriquée par anodisation. Comme cela a été présenté en détail au paragraphe 1.2, les mécanismes régissant la formation de ce matériau sont complexes. Par conséquent, différents paramètres de l'anodisation seront déterminant dans l'obtention d'une alumine de qualité (initiations des pores dans les marques de la gravure, pores cylindriques et réguliers dans l'épaisseur, homogénéité sur le substrat, etc.). Après la présentation du matériel pour l'anodisation, nous décrivons l'alumine finalement obtenue et ses caractéristiques. Enfin, nous décrivons brièvement les traitements à réaliser sur l'alumine après l'anodisation (agrandissement des pores et recuit).

2.5.1 Montage électrochimique du laboratoire

La cellule électrochimique utilisée pour les expériences a été dessinée et fabriquée spécifiquement pour la formation de l'alumine. La matière choisie est le PVC, pour sa résistance aux acides, sa facilité de modelage et son faible coût. Elle est constituée de deux parties amovibles, une cuve cylindrique qui sert de réservoir pour l'électrolyte, et un support d'échantillon qui se visse sur le réservoir. Cette pièce permet également d'établir un contact électrique par la face arrière de l'échantillon par simple pression (vissage d'une pièce métallique). Des joints assurent l'étanchéité de la cellule. Un schéma de cette cellule est présenté sur la Figure 27 a), une photographie de la cellule montée est présentée sur la Figure 27 b). Il existe plusieurs cellules de différentes dimensions, adaptées à des échantillons de 1 cm de côté, de 1,5 cm, 3,5 cm, et des plaques de silicium circulaire de 100 mm de diamètre.

Lorsque l'échantillon est mis en place, l'électrolyte est versé dans la cuve. La contre électrode, en platine, est de forme cylindrique comme présenté sur la Figure 27 a) et b). La forme cylindrique a été préférée à la forme circulaire pour faciliter l'échappement des bulles

de gaz, (avec une forme circulaire, elles restent bloquées en dessous de l'électrode, et forment un film isolant, au fur et à mesure de l'anodisation). La contre-électrode est placée dans l'électrolyte, et le plus éloigné possible de l'échantillon, afin de garantir un parallélisme des lignes de champ électrique sur la totalité de la surface de l'échantillon.

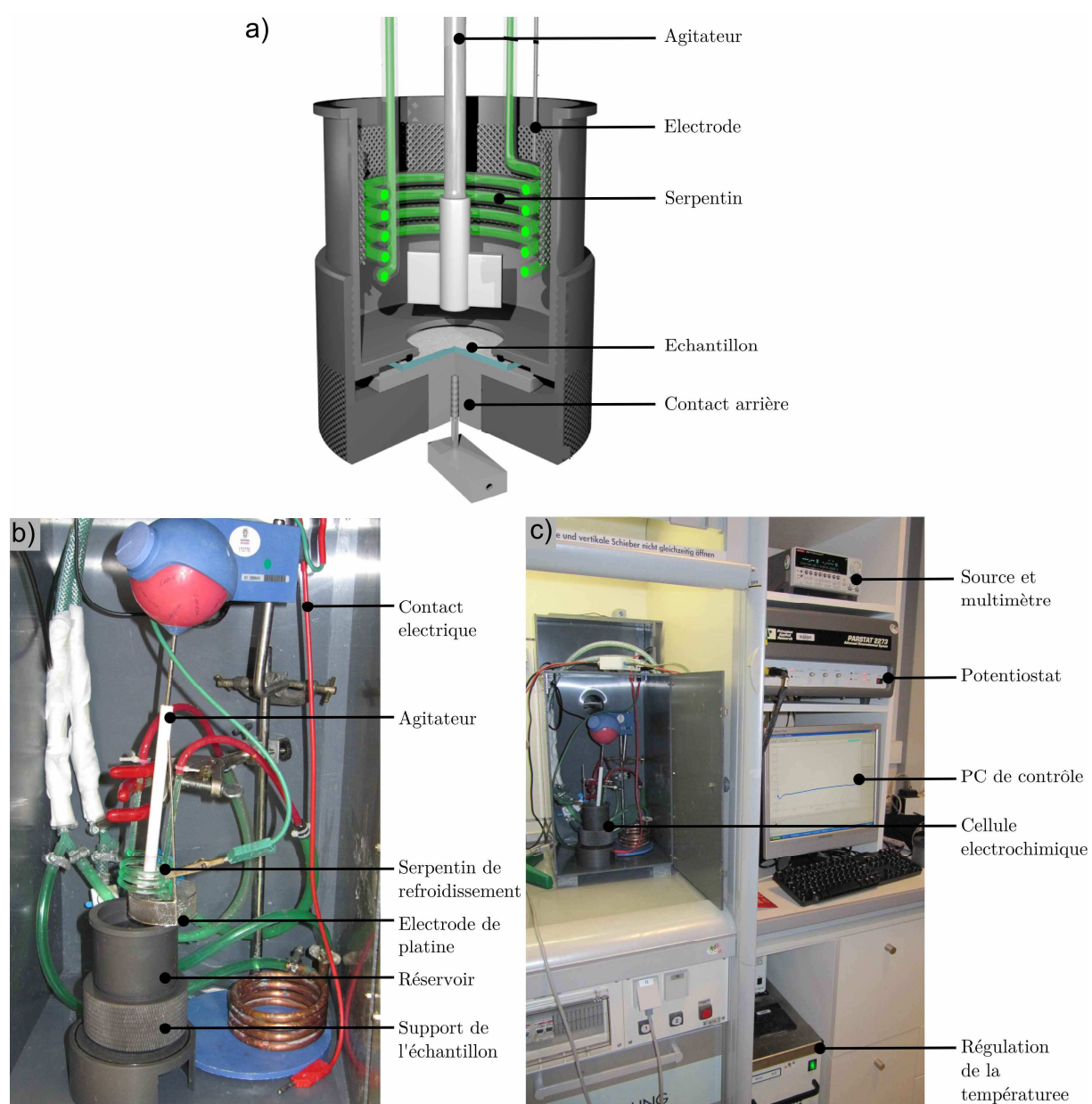


Figure 27 : Le montage électrochimique, a) schéma d'une cellule d'anodisation, b) photographie de la cellule et des différents éléments connexes, c) photographie de la cellule et des éléments de contrôle.

Afin de réguler la température pendant l'anodisation (qui est une réaction exothermique), nous avons adapté un système de refroidissement. Dans notre cas, c'est un serpentin en verre relié à une pompe, qui baigne dans la solution d'électrolyte. De plus, l'électrolyte est agité par un agitateur mécanique tout au long de l'anodisation, afin de permettre une homogénéité des concentrations d'espèces et de la température. De cette manière, nous garantissons des conditions constantes pendant l'anodisation.

La cellule avec l'électrolyte, la contre-électrode, le système d'agitation et de refroidissement sont ensuite montés dans une boîte fermée pour des questions de sécurité. Ainsi, lorsque les connections sont réalisées, (électrode de travail vers l'échantillon, et contre-électrode sur l'électrode de platine) il n'est possible d'appliquer une tension que si la boîte est fermée.

Nous disposons de deux systèmes d'alimentation (couplé à un multimètre), l'un est un potentiostat/galvanostat, donc un appareil dédiée à l'électrochimie : le Parstat 2273 (Princeton Applied Research, de Ametek, Etats-Unis). Cet appareil permet d'établir des tensions entre 0 et 100 V, en créneau, en rampe, ou en pulsé. Il existe un deuxième système d'alimentation, le multimètre/générateur Keithley 2612A (Keithley Instruments, Etats-Unis). Bien que cet appareil ne soit pas dédié à l'électrochimie, il est complémentaire du Parstat, car il permet d'établir des tensions jusqu'à 240 V.

Ainsi réalisé, le matériel mis en place au laboratoire, permet d'assurer un montage tel celui décrit au paragraphe 1.2.1 sur la Figure 2. Il est à noter que contrairement à de nombreux montages en électrochimie, ce montage est constitué uniquement de deux électrodes. En effet, une électrode de référence ici serai inutile, puisqu'il s'agit simplement d'appliquer une tension constante et non de mesurer une différence de potentiel.

2.5.2 Anodisation et résultats

Grâce aux courbes de calibrations présentées dans l'annexe A, nous pouvons déterminer avec précision les paramètres d'anodisation adéquats à chaque type de dessin imprimé (donc pour chacun des réseaux des différents moules). Par exemple, grâce à la courbe de la distance moyenne inter-pore en fonction de la tension (Figure 84), nous calculons la tension à appliquer, grâce à l'équation :

$$a = 2,49 * V \quad (2)$$

puis nous en déduisons l'acide à utiliser, sa concentration et la température de l'électrolyte (grâce aux courbes de la Figure 85). Nous pouvons également en déduire le temps approximatif d'anodisation (en fonction de l'épaisseur initiale d'alumine). Nous avons réuni dans le Tableau 8, les paramètres utilisés pour les anodisations des réseaux des moules n° 5, 7 et 8 les plus couramment utilisé.

Moule n°	Tension (V)	Electro-lyte	Concen-tration (wt%)	Tempé-rature (°C)	I (mA)	Temps (s)	Epaisseur d'Al ₂ O ₃ (µm)	Diamètres des pores (nm)
5.T1	38	H ₂ C ₂ O ₄	3	11	0,95	1340	~1,2	30
5.T2	73	H ₃ PO ₄	7 ou 15	8	0,5 ou 0,7	2550 ou 1823	~1,4	95
7.1.a et 7.2.b	87	H ₃ PO ₄	7 ou 15	8	0,5 ou 0,7	2550 ou 1823	~1,5	100
7.1.b et 7.2.a	100	H ₃ PO ₄	7 ou 15	8	0,5 ou 0,7	2550 ou 1823	~1,6	105
8.1 et 8.2	40	H ₂ C ₂ O ₄	3	11	0,95	1340	~1,2	30

Tableau 8 : Récapitulatif des conditions d'anodisation pour les moules les plus souvent utilisé.

Les échantillons sont donc anodisés dans les conditions décrites au Tableau 8, et dans la cellule adaptée à la dimension des échantillons, selon le montage présenté au paragraphe 2.5.1. Quelques résultats représentatifs sont présentés sur la Figure 28 ; a) à c) pour le moule n°5, d) à g) pour le moule n°7, et h) à k) pour le moule n°8. Nous présentons des images MEB en vue du dessus ou en vue à 45° ou 90° d'une coupe de l'alumine nano-poreuse.

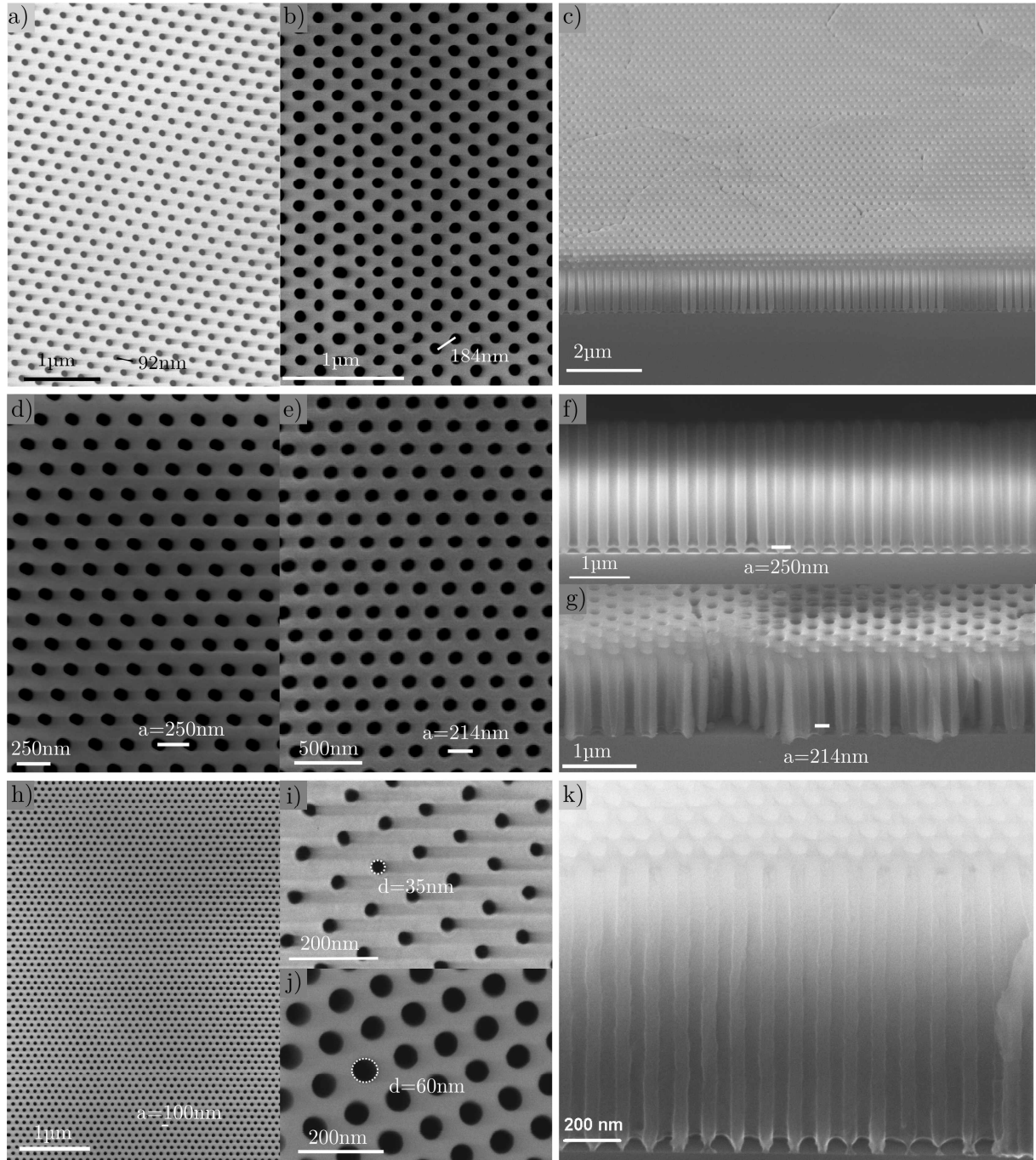


Figure 28 : Images MEB d'alumine nano-poreuse obtenue après pré-texturisation avec la nano-impression thermique, a) à c) à partir du moule n°5, respectivement de période 92 nm, 184 nm et 184 nm (vue à 45 °) ; d) à g) à partir des moules n°7, de période 250 nm (d) vue du dessus et f) vue à 90°), et 214 nm (e) vue du dessus, et g) vue à 45°) ; h) à k) à partir du moule n°8, de période 100 nm, (i) et j) diamètres des pores variables, k) vue à 45°).

Nous pouvons observer la qualité de l'organisation hexagonale des pores grâce aux images MEB en vue de dessus présentées sur la Figure 28. En effet, nous ne voyons aucun défaut sur chaque réseau. Nous pouvons ainsi comparer la qualité de l'organisation avec les autres techniques de fabrication de l'alumine nano-poreuse, c'est-à-dire la simple anodisation, et la double anodisation. Les images MEB et les transformées de Fourier rapides de chaque image MEB (calculées grâce au logiciel de traitement d'image *ImageJ*) sont présentées sur la Figure 29. Avec la technique de simple anodisation (anodisation directe de l'aluminium) présenté en Figure 29 a), nous n'observons pas d'ordre en surface. La transformée de Fourier, en d), est constituée d'un anneau large et peu défini. Elle est typique de l'absence d'organisation, mais d'une distance inter-objet relativement constante. Dans le cas d'une double anodisation, dont l'image MEB est présentée en b), nous observons des zones avec une organisation hexagonale, donc une organisation à courte distance. Ceci est confirmé par l'observation de la transformée de Fourier de cette image, présentée en e). Elle est constituée d'un premier anneau très bien défini, qui signifie que la distance inter-objet est constante, mais qu'il n'y a pas de direction pour l'organisation. Nous pouvons donc conclure à la présence d'une bonne organisation à courte distance (le second anneau est moins défini, mais bien visible). Enfin, nous présentons les résultats après une pré-texturisation grâce à la nano-impression thermique, sur la Figure 29 c) et sa transformée de Fourier en f). Nous observons sur la transformée de Fourier un réseau hexagonal de point très intense et bien défini. Ce réseau est typique d'une organisation hexagonale parfaite. La présence des ordres supérieurs traduit que cette organisation est conservée sur une grande distance. Nous confirmons donc ici que l'alumine obtenue est sans défaut dans son organisation en surface. Cette qualité de l'alumine observée a rarement été atteinte précédemment avec les autres types de pré-texturisation, présentés dans le paragraphe 1.4.3.

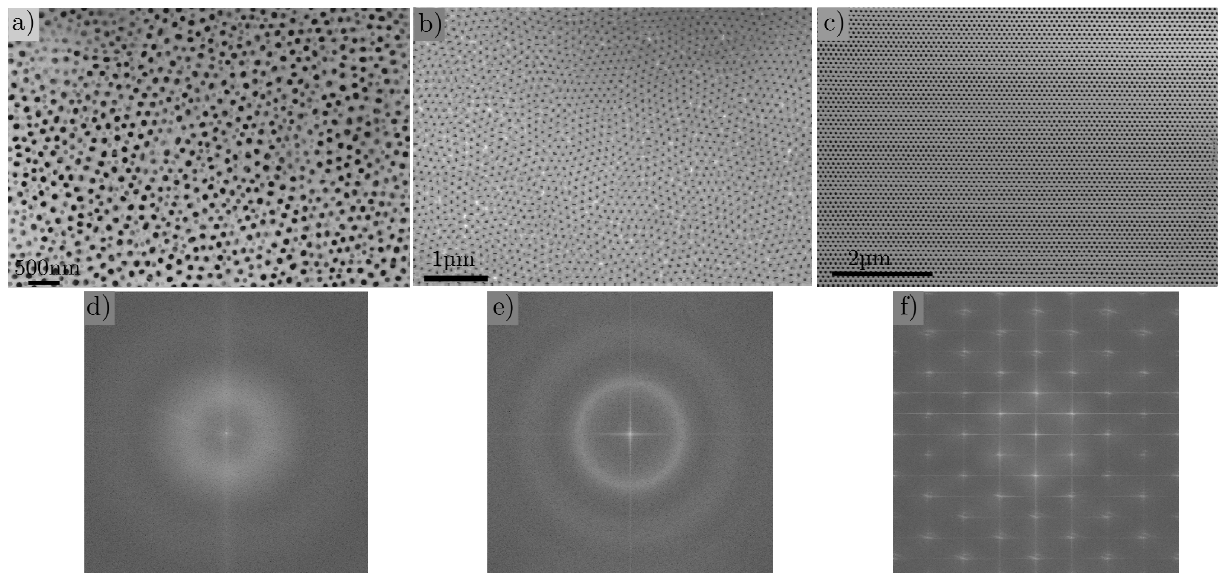


Figure 29 : Comparaison des techniques de simple anodisation, double anodisation et anodisation après pré-texturisation (nano-imprimé), a) à c) image MEB respectives, d) à f) Transformée de Fourier des images MEB a) à c).

De plus, si nous observons les images MEB des coupes de l'alumine, présentées sur la Figure 28 c), f), g) et k), nous pouvons observer que cet ordre de surface est conservé dans

l'épaisseur de l'alumine. En effet, les pores sont parfaitement cylindriques et perpendiculaires à la surface de l'échantillon sur des profondeurs allant de 1,2 à 1,7 μm .

Des épaisseurs supérieures sont donc également testées afin d'obtenir le rapport d'aspect le plus grand possible. Ces tests concernent une épaisseur d'aluminium initiale de 10 μm , donc une épaisseur finale d'alumine de 12 à 17 μm environ. Le résultat d'une de ces anodisations est présenté sur la Figure 30. L'impression sur ce type d'échantillon reste cependant complexe à cause de la rugosité inhérente à cette épaisseur d'aluminium (présenté au paragraphe 2.3.2). Nous observons effectivement sur l'image en vue de dessus sur la Figure 30 a), des zones où l'impression est effective et des zones où elle est inexistante. De plus, les résultats en coupe sont difficiles à analyser, du fait de la mauvaise qualité des images MEB, présentée sur la Figure 30 b) (effet de charge de la couche isolante d' Al_2O_3). Les résultats sont donc mitigés en ce qui concerne l'alumine nano-poreuse d'épaisseur de 10 μm .

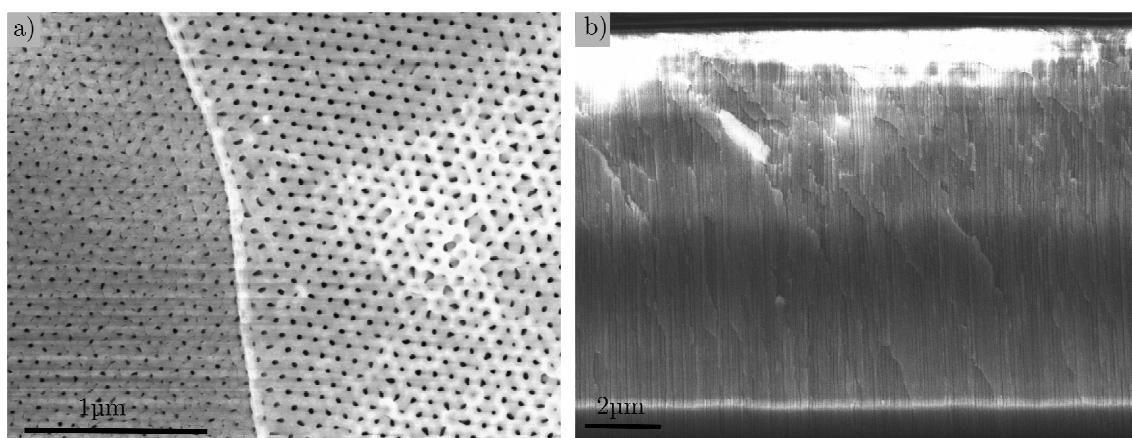


Figure 30 : Image MEB de l'alumine nano-poreuse après pré-texturisation de l'alumine 10 μm .

Nous pouvons également remarquer l'adaptabilité des dimensions de l'alumine nano-poreuse. En effet les distances inter-pores peuvent varier dans une large gamme. Afin d'illustrer cette propriété remarquable de l'alumine, 5 exemples de période comprise entre 92 nm et 250 nm sont présentés sur la Figure 28. Les diamètres des pores sont également adaptables. Deux exemples obtenus avec le moule n°8 de diamètres des pores variables respectivement 35 nm et 60 nm sont présentés à la Figure 28 i) et j) (obtenu respectivement avec l'acide oxalique et l'acide phosphorique).

De plus, la surface couverte par ce réseau hexagonal parfait de pores correspond à la surface du moule initial. Les moules fabriqués les plus grands sont les moules n°7 qui couvrent une surface de 4 cm^2 , nous présentons un tel échantillon sur la Figure 31. Nous y observons un carré de 2 cm de côté qui correspond à la zone d'alumine super-organisée, le reste du cercle correspond à une zone où l'aluminium est anodisé mais où la nano-impression est inexistante. La zone externe à ce cercle correspond à l'aluminium qui n'a pas été en contact avec l'électrolyte pendant l'anodisation. Cette surface de 4 cm^2 est la plus grande surface continue d'alumine super-organisée, la littérature jusqu'ici ne proposait pas de surface supérieure au cm^2 pour les techniques de nano-impression.

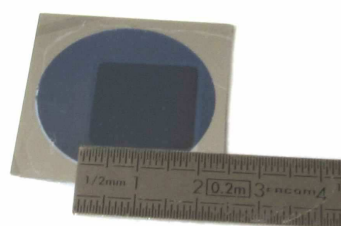


Figure 31 : Photographie d'un échantillon d'alumine nano-poreuse super-organisée de surface 4 cm².

Le dernier paramètre remarquable de l'alumine produite ici est lié à l'homogénéité des diamètres des pores. En effet, la simple observation des images MEB de l'alumine obtenue par pré-texturisation (présenté sur la Figure 28), comparée à l'alumine obtenue par double anodisation, présenté sur la Figure 29 b), permet de dire que les diamètres et la forme des pores semblent largement plus homogènes avec la pré-texturisation. Ceci est confirmé par des mesures statistiques des diamètres des pores. Les résultats des valeurs moyennes et écart types sont présentés dans le Tableau 9. Ils confirment l'observation visuelle de meilleure homogénéité des diamètres. En effet l'écart type est divisé par 4 pour l'un et 7,5 pour l'autre. Dans les deux cas, la baisse de l'écart type traduit une grande amélioration dans l'homogénéité des diamètres grâce à cette technique de pré-texturisation par nano-impression thermique. En valeur absolue, ce contrôle des diamètres des pores est donc meilleur que 2 nm dans le cas des pores de période 100 nm et équivaut environ à 3,5 nm dans le cas de ceux de période 250 nm.

	Diamètre moyen des pores (nm)	Ecart type (en % de la moyenne)
Double anodisation, a=100 nm	49.3	15.1
Impression, a=100 nm	48.5	3.7
Double anodisation, a=250 nm	111.8	21.8
Impression, a=250 nm	117	2.9

Tableau 9 : Valeur des diamètres moyens des pores après une double anodisation, ou une pré-texturisation, et l'écart type en pourcentage de la moyenne.

2.5.3 Etapes post-anodisation

Après cette étape d'anodisation, qui permet d'obtenir une alumine présentant de nombreuses qualités (décrite au paragraphe 2.5.2), nous réalisons deux étapes post anodisation. Ces étapes ont pour but d'adapter les diamètres des pores, par une étape d'agrandissement de leurs diamètres, et de traiter thermiquement l'alumine afin de rendre le matériau plus résistant (étape de recuit).

L'agrandissement des pores se fait par une simple attaque chimique isotrope. En effet, à ce stade, l'alumine est toujours dissoluble par certains acides, et notamment par l'acide orthophosphorique. Si nous laissons un échantillon dans l'acide phosphorique à 30 °C, par exemple, l'acide va ronger l'alumine avec lequel il est en contact au fur et à mesure du temps. Ainsi, l'alumine est attaquée depuis l'intérieur des pores vers l'extérieur, ceci permet donc d'agrandir le diamètre des pores. La courbe des rayons moyens des pores en fonction du

temps pendant l'agrandissement de l'alumine avec l'acide phosphorique à 7 wt% et à 30 °C est présentée sur la Figure 32 a) pour un échantillon anodisé à 40 V et à 60 V. Nous pouvons observer une vitesse d'attaque d'environ 3 nm.min⁻¹ pour ces deux exemples.

Cette étape est essentielle, car elle permet également de graver l'alumine présente au fond des pores. En effet, les pores de l'alumine ne débouchent pas sur le substrat à la fin de l'anodisation ; une faible épaisseur reste présente comme c'est schématisé sur la Figure 32 b). Lorsqu'il est nécessaire d'accéder au substrat au fond des pores, l'étape d'agrandissement des pores permet donc également de graver cette épaisseur résiduelle d'alumine. Cette étape reste délicate car un temps d'agrandissement trop grand peut fragiliser l'interface alumine substrat, et un temps trop court ne permettra pas d'accéder au substrat dans le fond des pores.

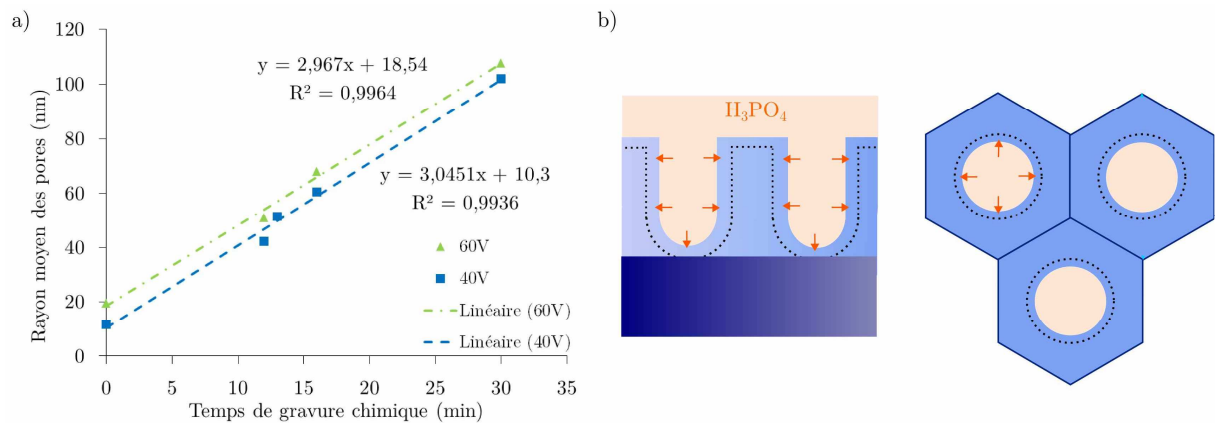


Figure 32 : Agrandissement et ouverture des pores de l'alumine, a) courbe de vitesse d'attaque, b) schéma de l'attaque chimique anisotrope.

La deuxième étape post-anodisation est le recuit de l'alumine. En effet, afin d'éviter les altérations de l'alumine lors de son utilisation future comme matrice, ou filtre, il est nécessaire d'effectuer un recuit de l'alumine. Cette étape permet d'évaporer les molécules d'eau (ou d'autres impuretés provenant de l'électrolyte) présentes dans le matériau, sans pour autant cristalliser l'alumine, qui rendrait le matériau résistant à toute gravure (cristallisation dans la forme θ -Al₂O₃ à 800°C) et pourrait donc limiter sa gravure. Ce recuit est effectué après l'étape d'agrandissement et d'ouverture du fond des pores. Nous utilisons un four thermique présenté sur la Figure 33. Les paramètres de ce recuit sont optimisés à 580°C (par expériences) et sous un flux de diazote (afin de chasser les molécules évaporées). L'échantillon est maintenu 15 min dans ce four, avant d'être refroidi lentement. Le matériau après cette étape est plus résistant mais ne cristallise pas, ce qui lui permet d'être résistant aux futures étapes de fabrication, et d'être, si nécessaire, retiré par une attaque chimique.

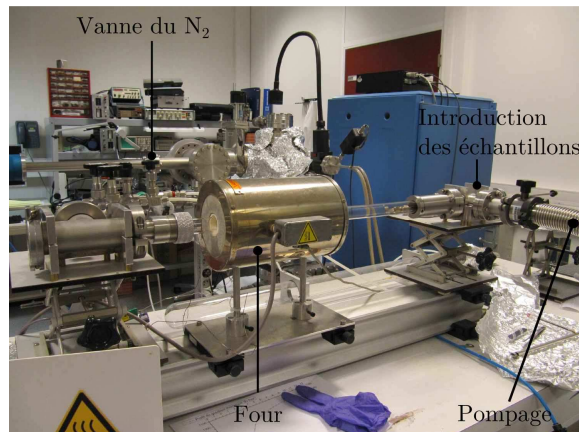


Figure 33 : Photographie du four utilisé pour le recuit de l'alumine.

2.6 Conclusion et perspectives

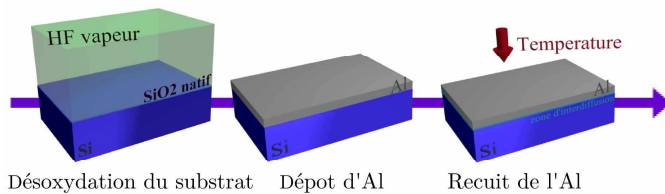
Dans ce chapitre, nous avons présenté le développement et la mise au point du procédé complet de fabrication d'alumine nano-poreuse hautement organisée, du dépôt du métal à l'anodisation. L'ensemble des étapes constituant ce procédé est rappelé sur la Figure 34. L'enchaînement de ces étapes est parfaitement maîtrisé et l'influence de l'une sur les autres est parfaitement connu. Par exemple, nous avons pu identifier l'influence de la première étape, la désoxydation du substrat de silicium avant le dépôt, sur l'étape d'anodisation (présence d'oxyde à l'interface avec le substrat qui altère le contact électrique et réduit l'adhérence de la couche d'alumine sur le substrat).

Une attention particulière a été apportée dans le choix des méthodes utilisées : elles permettent toutes de réaliser des échantillons de grandes tailles et à moindre coût pour une telle organisation. Par exemple, le dépôt d'aluminium est réalisé sur des plaques de silicium 200 mm, l'impression est réalisée avec une presse thermique relativement simple, l'électrochimie ne nécessite que peu d'appareillages, etc. Dans l'ensemble, même si les étapes sont nombreuses, elles sont toutes bas coût (en tout cas pour le milieu de la microélectronique), et permettent d'envisager de hauts rendements et grandes surfaces. Une de ces étapes peut limiter ces rendements : la fabrication du moule par faisceau d'électron. C'est l'étape la plus chère et la plus délicate à réaliser. Cependant, tout l'intérêt de la méthode proposée ici réside dans le fait que le moule, une fois réalisé, est réutilisable un très grand nombre de fois (les étapes d'impression dans une résine, et pas directement dans l'aluminium, garantissent l'absence d'usure du moule). La fabrication du moule est donc un investissement qu'il faut diviser par le nombre d'échantillons produits.

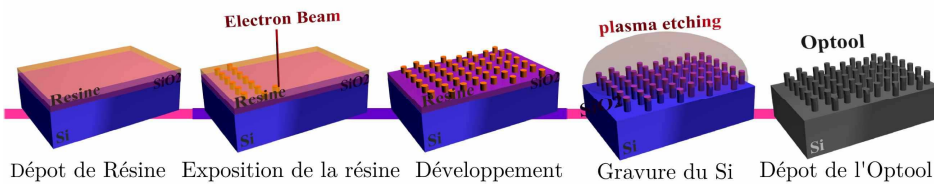
Par ailleurs, nous avons bien atteint nos objectifs de qualité de l'alumine produite. L'alumine est d'une régularité remarquable, il n'y a quasiment aucun défaut dans l'organisation hexagonale, les diamètres et la forme des pores sont très homogène, et cet ordre se propage dans l'épaisseur de l'alumine sans altérations. De plus nous avons atteint une grande surface de 4 cm² (et, si un moule plus grand est fabriqué, rien n'indique qu'il soit impossible de faire de plus grande surfaces). Toutes ces améliorations de l'alumine, et de sa technique de fabrication permettront d'envisager l'utilisation de ce matériau comme matrice pour la croissance d'objets, comme filtre, etc.

Cette technique de fabrication offre également l'avantage d'être adaptable à d'autres types de substrats selon les applications voulues. En effet, le substrat n'est pas nécessairement en silicium, tous types de substrats conducteurs et résistants à l'électrochimie pourraient convenir. Nous pouvons envisager par exemple de développer cette technique sur un substrat en verre couvert d'ITO pour des applications photovoltaïque par exemple. De plus la technique de l'impression pourrait être améliorée en termes de surface couverte ou de résolution, en utilisant d'autres méthodes de fabrication du moule de nano-impression, la technique d'impression répétitive (l'alumine ne serait pas continue dans ce cas), ou une approche plus originale comme l'impression d'une partie seulement des futurs pores de l'alumine.

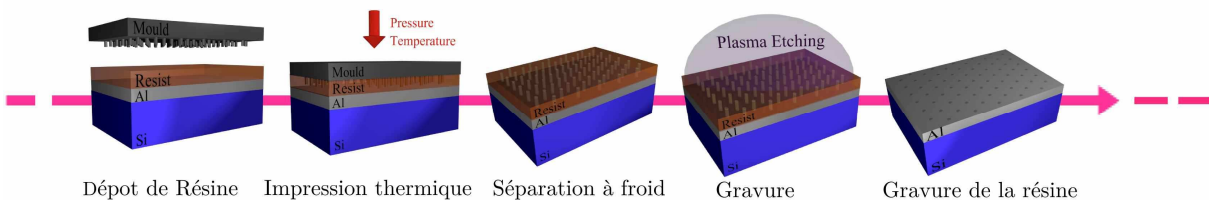
Dépot de l'aluminium:



Fabrication du moule de nano-impression:



Nano-impression thermique:



Anodisation:

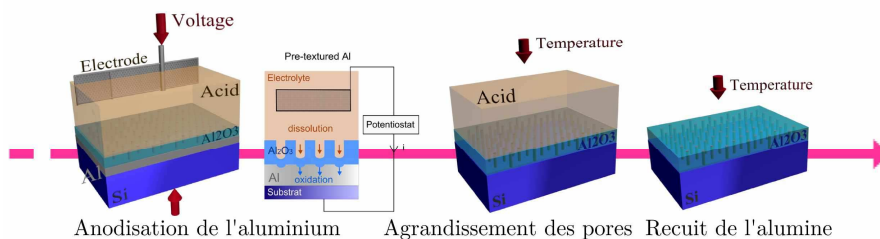


Figure 34 : Schéma récapitulatif des différentes étapes de la fabrication de l'alumine nano-poreuse.

Chapitre 3

Augmentation de la densité des pores et structures originales

Dans le chapitre précédent, nous avons démontré l'intérêt de l'utilisation de la nano-impression pour l'amélioration de la régularité du réseau hexagonal de pores. Des limitations à cette technique existent cependant, notamment concernant la fabrication du moule de nano-impression. L'objectif principal de cette étude est d'améliorer globalement la technique de production de l'alumine poreuse en se focalisant sur l'efficacité de fabrication de ce moule. Il s'agit concrètement de diminuer le coût et le temps de production mais aussi d'augmenter les surfaces couvertes par le réseau poreux tout en conservant l'avantage principal de la nano-impression : l'organisation parfaite du réseau aussi bien en surface que dans l'alumine. Cet objectif va amener une réflexion sur la nucléation et la propagation des pores ainsi que des mécanismes qui les gouvernent.

3.1 Introduction des objectifs et état de l'art

3.1.1 Problématique

La méthode de pré-texturisation de l'aluminium par la nano-impression est techniquement plus efficace et économiquement plus intéressante comparée à d'autres techniques de lithographies comme par exemple la sonde ionique focalisée (*Focused Ion Beam*) ou l'indentation directe, [75, 82, 83, 157, 158]. Cependant la fabrication des moules de nano-impression demeure une étape limitant l'efficacité globale du procédé : c'est la plus coûteuse et la plus longue. En effet, pour les résolutions qui nous intéressent, les moules sont fabriqués grâce à la lithographie électronique par faisceau gaussien (*gaussian electron beam*) ou par faisceau formé variable (*variable shape beam*). Ces techniques permettent de produire une grande variété de dessins à des petites dimensions mais impliquent de longs délais de fabrication inhérents à la technique d'exposition du dessin point par point (pour le *gaussian e-beam*) ou forme par forme (pour le *variable shape beam*). De plus l'équipement en lui-même étant très onéreux, une longue utilisation de la machine augmentera d'autant le coût global de fabrication de l'objet.

Plus précisément et selon l'équation présenté ici, le temps de l'exposition t (s) est directement proportionnel à l'aire de l'objet à exposer A (m²), à la dose d'exposition D (C.m²) et inversement proportionnel à l'intensité du faisceau i (A) :

$$t = \frac{AD}{i} \quad (3)$$

Si nous prenons l'exemple de la fabrication d'un moule de réseau hexagonal de période 100 nm et de diamètre de plots de 60 nm, le rapport de l'aire des plots à exposer divisé par la surface totale du moule est de 32.65 %. Pour un moule couvrant une surface de 1 cm², le

faisceau gaussien doit donc exposer une aire A de $3,26.10^{-5} \text{ m}^2$. Les paramètres du faisceau adéquats pour la fabrication d'un tel réseau sont une intensité $i=6,25 \text{ nA}$ et une dose $D=150 \text{ } \mu\text{C.cm}^{-2}$. Le temps de l'exposition de ce réseau nécessite d'après l'équation (3) 131 min. Ce temps d'écriture n'inclut pas le temps des mouvements du faisceau, ni le temps des corrections et des ajustements du faisceau au cours de l'exposition, il est donc minimisé. Bien que le moule soit réutilisable pour de nombreuses impressions, ce temps peut être un frein à l'utilisation de cette technique.

De plus, la résolution est liée au temps d'exposition du faisceau : plus la résolution nécessaire est grande, plus la taille du faisceau doit être plus petite et plus le temps d'écriture est long. Nous comprenons donc qu'il y a un conflit entre le désir d'obtenir un réseau de résolution élevée sur une très grande surface ($>1 \text{ cm}^2$), et la nécessité de réduire le temps d'écriture pour diminuer les coûts.

Par ailleurs, bien que les techniques de lithographie électronique permettent d'obtenir des résolutions de l'ordre de la dizaine de nanomètres, [159], la fabrication de réseaux de plots de période inférieure à 90 nm demeure techniquement un challenge. En effet, la fabrication d'un tel réseau nécessite des diamètres de plots inférieurs à 50 nm ce qui requiert une grande maîtrise de la qualité de la résine ainsi que de son étalement (épaisseur inférieure à 50 nm), des conditions d'exposition (dose d'exposition, effets de proximité) et du procédé de gravure plasma. Le procédé nécessaire à l'obtention de réseaux de faible période est donc difficile à obtenir. Ceci n'apporte qu'un intérêt limité du fait de la perte d'efficacité en terme technique et financier inhérente à la méthode utilisée et décrite ci-dessus : une période plus petite induit une surface d'écriture plus grande, donc un temps plus élevé.

Deux limitations principales apparaissent donc : le faible rendement de fabrication du moule (spécialement pour les périodes de réseau faibles), et la période du réseau de plots du moule limitée par la technique de lithographie.

3.1.2 Objectifs

L'objectif est donc double : d'un côté il est de diminuer la période du réseau accessible pour l'alumine avec pré-texturisation, et de l'autre, il est d'améliorer le débit d'exécution des machines de lithographie électronique, soit par obtention d'une surface plus grande en conservant le même temps d'exposition, soit en diminuant le temps d'exposition, tout en conservant la même surface active. La technique devra également permettre de conserver la qualité de réseaux parfaite tant à la surface de l'alumine que dans la profondeur des réseaux pré-texturés.

L'idée de ne graver dans l'aluminium qu'une partie seulement des futurs pores de l'alumine et d'utiliser la tendance naturelle de l'alumine nano-poreuse à former un réseau hexagonal pour induire la création des pores non gravés au cours de l'anodisation semble parfaitement adaptée aux objectifs fixés. Cela permettrait de réduire la surface totale d'écriture du faisceau, ou d'atteindre des périodes de réseau plus petites que la résolution actuelle (période de 90 nm).

Cette technique fait partie des procédés d'auto-assemblage dirigé puisqu'elle combine l'utilisation des propriétés d'auto-assemblage des matériaux avec une structure « guide » (organisation de dimension plus grande que la structure finale) fabriquée par les méthodes classiques de la micro-électronique. Ces procédés permettent de conserver des organisations

de qualités parfaites nécessaires à toutes applications tout en diminuant les coûts et les efforts de fabrication de ces matériaux. Un exemple type d'auto-assemblage dirigé est les copolymères à blocs, [160, 161], où une structuration de surface en silicium peut par exemple être utilisée pour induire l'organisation des micro-phases du polymère en structure parfaitement organisée de période bien plus petite.

3.1.3 Etat de l'art

L'équipe de *Masuda* a démontré en 2001, [86], que l'absence d'une indentation dans la structuration hexagonale de surface de l'aluminium est automatiquement réparée pendant l'anodisation c'est-à-dire qu'un pore est créé même sur un site non indenté. Le système a donc la capacité de s'auto-réparer vers un système hexagonal parfait. Ce phénomène peut se généraliser dans le but de créer plus de pores dans le matériau final que d'indentation via la nano-impression. Ceci s'avèrerait techniquement et économiquement très intéressant.

Le premier succès a été réalisé en 2001. Des lignes formant un parallélogramme ont été indentées sur la surface de l'aluminium ; lors de l'anodisation, des pores se sont formés sur les jonctions des lignes et au centre de chaque segment, mais également au centre de chaque parallélogramme, formant ainsi un système hexagonal de pores, [162]. Plus tard, plusieurs équipes, [93, 94, 163], ont démontré qu'il était possible de multiplier directement la période d'un réseau. Une assemblée d'indentations est gravée sur la surface de l'aluminium. Au cours de l'anodisation, celle-ci va entraîner la formation de pores s'initiant dans les indentations. Mais elle va également induire la formation de nouveaux pores entre les pores imprimés : des pores « induits ». La période de l'alumine est donc multipliée par rapport à celle du moule, [93, 94, 163].

Plusieurs types de réseaux initiaux sont possibles pour l'augmentation de densité. Les quatre exemples développés dans la littérature sont représentés sur la Figure 35, les pores imprimés sont schématisés par les larges cercles (en bleu), les pores induits par les petits cercles (en rouge) et la maille est entourée en gras (en rose). Le ratio des pores imprimés sur le nombre total de pores est indiqué : plus cette valeur est basse, plus l'augmentation de densité est performante. Parmi les plus performants présentés, le réseau hexagonal, dit « centré », peut véritablement être appelé multiplication de période, puisque le réseau initial a la même forme que le réseau final. La période est multipliée par $\frac{1}{\sqrt{3}}$.

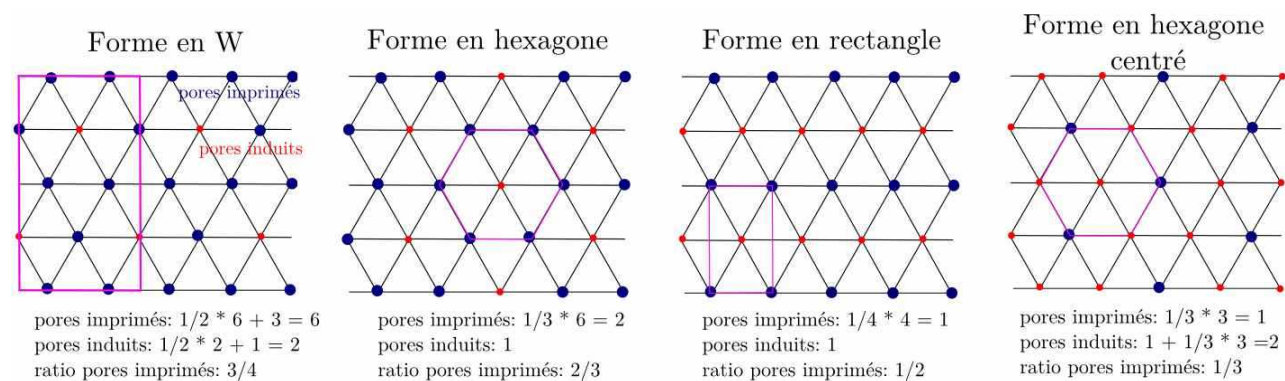


Figure 35 : Schématisation des différents réseaux de base pour la multiplication de pores (larges cercles bleus : pores imprimés, petits cercles rouges : pores induits). Le rendement (ratio de pores imprimés) ainsi que la maille du réseau initial (rose) sont indiqués.

La forme la plus rentable, c'est-à-dire la forme hexagonale centrée, a été développée en premier par l'équipe de Choi en 2003, [93]. Les formes de réseaux moins performantes, réseaux en W, en hexagone ou en rectangle, ont été développées par la suite par l'équipe de Chen en 2010, [82], et par l'équipe de Noh en 2010 (pour la forme hexagonale), [164]. La différenciation réside dans la technique employée pour la formation du réseau : si Chen et coll. utilisent la Sonde Ionique Focalisée (FIB) décrite au paragraphe 1.4.3, qui est une méthode lente, coûteuse et qui n'offre la possibilité que de petite surface, le groupe de Noh utilise la nano-impression thermique, plus efficace en terme de temps et de surface, mais moins versatile. L'équipe de Choi, quant à elle, utilise la technique de l'impression directe de l'aluminium avec un moule dur en SiN_3 qui permet également d'obtenir de grandes surfaces, mais néanmoins est périlleuse pour le moule qui s'use plus rapidement. C'est avec cette même technique que la plus grande surface en multiplication de période -2 cm^2 - a été réalisée par l'équipe de Shingubara en 2010, [163]. Aussi bien l'acide oxalique que l'acide phosphorique ont été utilisés pour ces multiplications de période (réseau hexagonal centré). Pour l'acide oxalique, la plus petite augmentation de densité est d'un réseau de période 200 nm vers un réseau poreux de période 115 nm, [163]. Pour l'acide phosphorique, elle est de 300 nm vers 173 nm, [82]. L'ensemble de ces informations sont récapitulées dans le Tableau 10.

Année	Auteur	Forme du réseau initial	Technique d'impression	Surface couverte (cm^2)	Période initiale (nm) et acide utilisé
2003	Choi	Hexagonal centré	Impression directe sur Al	1 cm^2	500 nm, H_3PO_4
2010	Shingubara	Hexagonal centré	Impression directe sur Al	2 cm^2	200 nm, $(\text{COOH})_2$
2010	Chen	Hexagonal centré Hexagonal Forme en W Rectangulaire	Sonde Ionique Focalisée	Non communiqué	300 nm, H_3PO_4
2010	Noh	Hexagonal Hexagonal centré	Nano-impression thermique	0,36 cm^2	380 nm, H_3PO_4 200 nm, $(\text{COOH})_2$

Tableau 10 : Récapitulatif de l'état de l'art concernant la multiplication de période.

En dehors de ces importantes contributions et malgré le caractère prometteur de ce développement, [95], peu de groupes se sont intéressés à la compréhension et au contrôle des paramètres régissant l'augmentation de densité. Les études présentées concernent uniquement les effets de la tension sur l'organisation en surface de l'alumine, [82, 163]. Aucun travail ne s'intéresse à l'ajustement des autres paramètres de la texturisation de l'aluminium ou de l'anodisation, tels les dimensions des indentations, l'effet de l'acide utilisé, sa concentration, etc. Ces carences sont d'autant plus problématiques que tout n'est pas maîtrisé dans la multiplication de périodes. En effet, la question -pourtant cruciale- de la propagation des pores induits dans l'alumine n'a été que partiellement soulevée. Certaines équipes annoncent une conservation de l'organisation pour des épaisseurs d'alumine inférieures à 500 nm sans autres explications, [83, 164]. Les autres regardent uniquement l'organisation du réseau aux

surfaces, sans communiquer l'épaisseur de l'alumine, ni tenir compte des éventuelles réorganisations des pores, [93].

Par ailleurs, des améliorations de la technique de fabrication sont nécessaires afin d'envisager toute utilisation future dans des applications industrielles. Entre autres celles-ci peuvent concerner la technique d'impression, la surface active, les dimensions des périodes des réseaux, etc.

Bien que des premiers essais d'augmentation de densité relativement concluant aient été réalisés, cette méthode reste relativement nouvelle et encore trop peu explorée par rapport à son intérêt. C'est pourquoi une partie du travail de thèse a concerné ces développements.

3.2 Méthode de l'augmentation de la densité des pores

La méthode utilisée pour la densification est dans un premier temps identique à la méthode de pré-texturisation par nano-impression de l'ensemble des pores de l'alumine décrite au Chapitre 2. Les moules pour la nano-impression thermique sont réalisés par la même technique de lithographie électronique. Tout comme pour la technique de pré-texturisation, une attention spéciale a été apportée à la surface totale du moule. Grâce à la technique d'exposition par faisceau formé variable (*variable shape beam*), la surface la plus grande réalisée est de 4 cm², soit deux fois plus grande que l'état de l'art de la multiplication de période, [163].

L'échantillon est ensuite anodisé dans un électrolyte acide avec une tension constante dans la cellule électrochimique décrite au paragraphe 2.5.1 et dans les mêmes conditions expérimentales (température constante à 8 °C, agitation, etc.). La différence avec la technique d'impression de la totalité des plots, intervient dans le choix de la tension d'anodisation qui n'est pas adaptée à la période du réseau imprimé mais à celle désirée. Selon le type de réseau initial et le type d'augmentation de densité désirée, ce calcul sera différent. Trois types d'augmentation de densité sont présentés sur la Figure 36. Le calcul de la période finale a_f en fonction des paramètres du réseau imprimé y est indiqué. Le premier exemple est un réseau rectangulaire de longueur $L=159$ nm et largeur $l=92$ nm. La période finale du réseau hexagonal sera a_f :

$$a_f = l \quad (4)$$

Soit ici 92 nm, la longueur ayant été calculée pour permettre la création d'un réseau hexagonal de période L , comme schématisé sur la Figure 36 a). La tension à appliquer sera donc selon la régression linéaire de la courbe de la Figure 84,

$$V = 2,49 * l \quad (5)$$

Pour un réseau hexagonal de période initiale a_i , et dont nous voulons multiplier le nombre de pores par 3 (création d'un pore induit entre 3 pores imprimés) schématisé sur la Figure 36 b), la tension appliquée sera celle correspondant à un réseau hexagonal de période finale a_f :

$$a_f = \frac{a_i}{\sqrt{3}} \quad (6)$$

$$V = 2,49 * \frac{a_i}{\sqrt{3}} \quad (6) \text{ et } (2)$$

Enfin pour un même réseau de maille hexagonale mais dont nous voulons multiplier le nombre de pores par 4 (création d'un pore induit entre deux pores imprimés) schématisé sur

la Figure 36 c), la tension sera celle correspondante à un réseau de maille de période finale a_f :

$$a_f = \frac{a_i}{2} \quad (7)$$

$$V = 2,49 * \frac{a_i}{2} \quad (7) \text{ et } (2)$$

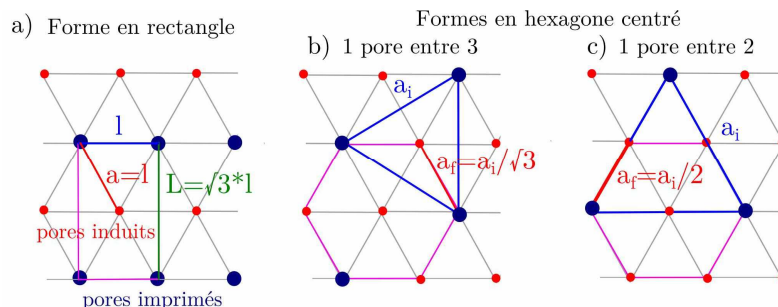


Figure 36 : Schématisation des multiplications de période pour les moules à mailles initiales a) rectangulaires (longueur L et largeur l) ou b) et c) hexagonales (période a_i) et le calcul des paramètres de maille finaux a_f .

La méthode employée est donc, aux premiers abords, identique à la nano-impression thermique décrite au paragraphe 2.4 à l'exception de la tension appliquée qui est adaptée à la période finale.

3.3 Initiation et organisation des pores induits lors de l'augmentation de densité

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de la nucléation des pores induits dans le cas de la multiplication de période. Il s'agit d'étudier les différents types de multiplication de période possibles (à base rectangulaire, hexagonale 1 pore entre 3 ou 1 pore entre 2, etc.) mais aussi d'étudier l'influence de divers paramètres sur l'apparition ou non des pores induits, ainsi que sur leurs formes.

3.3.1 Influence du diamètre des plots du moule

Dans un premier temps, les effets des dimensions du moule sur la multiplication de période sont étudiés, afin de connaître si d'éventuels critères sont à retenir pour la fabrication de ce dernier. La méthode décrite ci-dessus est donc utilisée pour la multiplication de période d'aluminium pré-texturé avec des moules de nano-impression de dimensions variables.

Nous avons réalisé par lithographie à faisceau formé variable deux moules de même surface active (4 cm^2) et de même période (250 nm) mais présentant des diamètres de plots différents. Les images MEB de l'aluminium après l'étape d'impression et de gravure sont présentées sur la Figure 37 a) et b). Nous observons des trous d'impressions dont les diamètres sont très différents : en moyenne 70 nm pour l'un, et 165 nm pour l'autre.

La multiplication de période est ensuite testée sur ces échantillons selon la méthode décrite au paragraphe 3.2. Les échantillons sont anodisés dans les mêmes conditions : l'électrolyte est l'acide phosphorique à 3 %, la température est de 8°C . La multiplication de période visée est celle permettant d'induire la formation de pores entre trois pores imprimés

(hexagone centré 1 pore induit entre 3 pores imprimés). Comme décrit dans le paragraphe 3.2 et selon l'équation (6), la tension appliquée pour permettre cette création de pores induits correspond à celle d'un réseau de période 144 nm, soit 58 V.

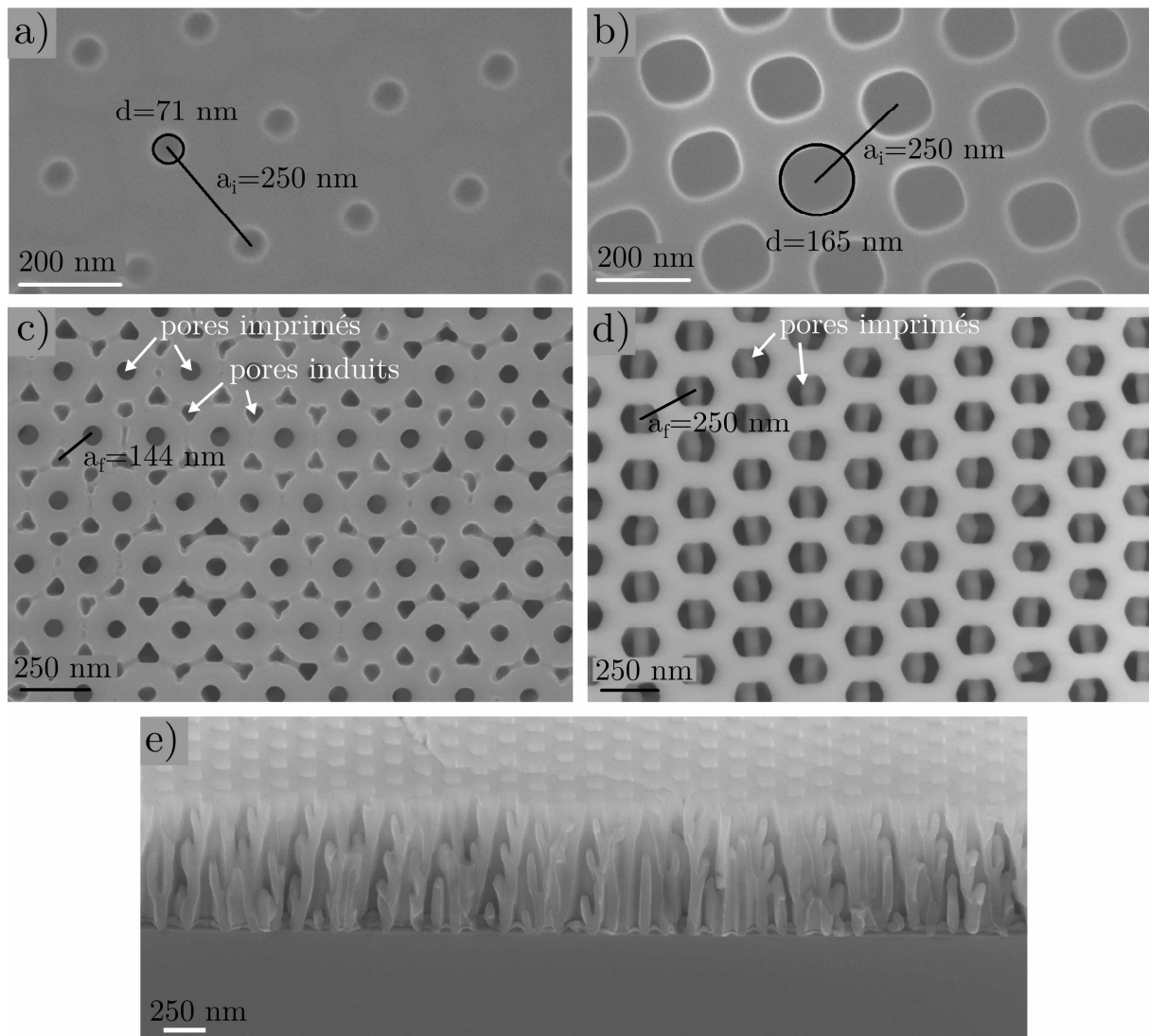


Figure 37 : Image MEB de l'aluminium après impression a) diamètre des plots ~ 70 nm, b) diamètre des plots ~ 165 nm, alumine nano-poreuse après anodisation à 58 V dans l' H_3PO_4 à 3 % c) diamètre des plots ~ 70 nm d) diamètre des plots ~ 165 nm, e) vue en coupe de d).

Les images MEB de la surface de l'alumine poreuse obtenues après anodisation sont présentées respectivement sur la Figure 37 c) et d). Pour l'échantillon dont le diamètre des indentations est le plus petit (diamètre de 70 nm présenté sur la Figure 37 c)), nous observons deux familles de pores :

- des pores de section circulaire, attribués aux pores issus de l'impression,
- des pores de sections triangulaires, les pores induits.

Dans ce cas, les pores induits apparaissent bien et la multiplication de période est un succès. En revanche, pour l'échantillon dont les impressions étaient d'un diamètre de 165 nm présenté sur la Figure 37 d), seule une famille de pore apparaît : de larges pores à section hexagonale. Ces pores sont tous issus de l'impression : la multiplication de période est donc

non effective pour ces larges diamètres d'impression. L'image en coupe de cet échantillon est présentée sur la Figure 37 e). Les pores issus de l'impression, se divisent plusieurs fois en deux pores au cours de leur croissance, mais de manière relativement homogène sur le substrat. Ces divisions sont toutes orientées identiquement, cependant au joint de grain (au centre de l'image) cette orientation est inversée.

Ces différences sont dues aux phénomènes de formation de la couche barrière au stade I de l'anodisation, donc dès les premières secondes de l'anodisation. En effet, lorsque l'aluminium est une surface plane, la couche barrière forme à ce stade une couche relativement homogène d'épaisseur constante. Dans le cas de la pré-texturisation, cette couche se forme également sur les parois des impressions et crée donc un anneau autour du trou d'impression. Son diamètre dépend directement de la tension (qui détermine l'épaisseur de la couche barrière) et du diamètre initial de l'impression. Cette zone d'alumine est formée d'oxyde d'aluminium quasiment impossible à dissoudre [20, 165], elle empêche donc totalement l'initiation de pores induits. Si le diamètre de l'impression est faible, il reste un interstice triangulaire entre ces zones permettant la nucléation de pore induit, c'est le cas de l'échantillon présenté en Figure 37 a) et c). Si le diamètre de l'indentation atteint une taille trop importante, la zone d'impossibilité de nucléation recouvre la totalité de la surface de l'alumine. Il n'y a alors aucune nucléation possible, c'est le cas de l'échantillon présenté en Figure 37 b), d) et e). En profondeur, les pores tendent à se réorganiser afin de reformer un système hexagonal de période adaptée à la tension appliquée, ici 144 nm, d'où ces divisions successives des pores imprimés en deux pores visibles.

Nous cherchons donc à savoir s'il est possible de prévoir la multiplication de période directement à partir des dimensions d'un moule. Chaque moule disponible a été étudié, et le rapport du rayon du pore imprimé sur la période visée a été calculé comme présenté sur la Figure 38 a). Les valeurs obtenues sont présentées sur le graphe b) de la Figure 38. Nous avons ensuite regardé pour quels échantillons la multiplication a été effective et il s'avère que tous les échantillons strictement en dessous de la valeur 0,3 donnent des résultats positifs. Pour ceux au-dessus de 0,3, la multiplication de période, même en ajustant la tension, s'est avérée impossible. Autour de la valeur 0,3, les résultats sont mixtes : pour l'un, de période 200 nm, la multiplication de période est valide, pour l'autre, de période 184 nm, elle est partielle. Nous trouvons sur ce même échantillon, des zones où la multiplication de période est effective et des zones telles celles décrites sur la Figure 37 d) où seuls les pores imprimés ont nucléés. A cette valeur, il est donc difficile de prédire l'apparition d'un pore induit ou non. Même si ces résultats mériteraient d'être étoffés pour confirmer cette valeur seuil de 0,3 (il faut noter que chaque point correspond à la fabrication d'un moule et à une étude en tension), nous avons ici une bonne indication du fonctionnement ou non de l'augmentation de période.

Nous voyons donc que le diamètre initial des plots du moule est déterminant pour la densification. Si aux grandes périodes de réseau cette contrainte n'est pas difficile à respecter, il en est autrement pour une densification de réseaux de période inférieure à 200 nm. Par exemple, un réseau de 92 nm de période nécessiterait, selon les résultats décrit ci-dessus, un rayon de 13,3 nm (pour avoir un rapport de 0,25). Les contraintes techniques de la lithographie électronique dans notre cas limitent les dimensions minimales accessibles à environ 60 nm de diamètre pour les plots. Pour atteindre des dimensions des plots plus

petites, il faudrait optimiser la fabrication des moules de nano-impression par lithographie électronique, ou utiliser des techniques de gravure anisotrope des plots du moule en biseau, complexes à mettre en place. Ces deux options n'ont pas été jugées prioritaires dans ce travail de thèse, car trop coûteuses en termes de finance et de temps, l'accès aux machines d'exposition étant restreint. L'objectif d'atteindre des périodes plus petites que les 92 nm accessible actuellement, est donc compromis mais les quatre moules validés offrent déjà beaucoup de possibilités de développements et des résultats à l'état de l'art.

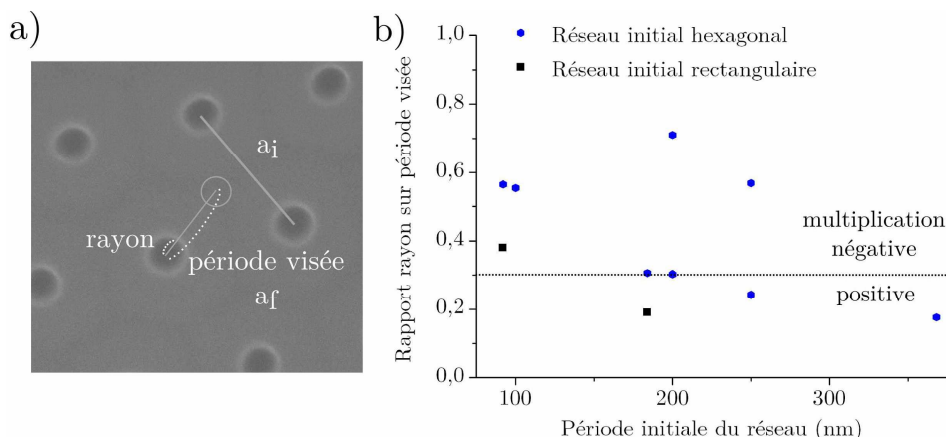


Figure 38 : Effet du rayon de l'impression sur la multiplication de période, a) représentation du rapport rayon de l'impression sur période visée, b) Graphique du rapport de rayon du pore imprimé par la période finale visée en fonction de la période du réseau et indication du fonctionnement ou non de la multiplication de période.

3.3.2 Différentes densifications de réseaux poreux

Une fois les critères sur le moule de nano-impression connus, nous cherchons à étudier la faisabilité ou non des différentes augmentations de densité et leurs performances : qualité de l'organisation, dimension des réseaux, surface, etc.

Comme l'expérience présentée au paragraphe 3.3.1 le montre, la multiplication de période à partir d'un réseau hexagonal où l'on cherche à induire un pore au milieu de trois pores imprimés est validée dans le cas d'un rapport du rayon du pore imprimé sur la période visée inférieur à 0,3. En se plaçant dans ces conditions pour le moule, nous cherchons à créer une multiplication de période de 200 nm vers 115 nm en anodisant à 46 V ou de 368 nm vers 212 nm en anodisant à 90 V. Deux exemples de ces réseaux sont présentés en Figure 39 a) et b), l'un est obtenu avec l'acide oxalique, le second avec l'acide phosphorique. Nous observons sur ces images, que les pores induits apparaissent parfaitement au centre des trois pores imprimés et avec une très grande régularité sur tous les échantillons.

Les transformées de Fourier rapides, sont présentées dans les inserts de la Figure 39 a) et b). Puisque nous observons un réseau hexagonal de points intenses et bien définis, elles confirment cette organisation parfaite aux courtes et grandes distances. Cette qualité de l'organisation est visuellement bien meilleure que tout ce qui a été rapporté dans la littérature, [82, 83, 93, 163, 164]. Nous atteignons donc une multiplication de période plus petite (200 nm vers 115 nm) que l'état de l'art concernant l'acide phosphorique, et à l'état de l'art pour l'acide oxalique. De plus la qualité de l'organisation est meilleure pour les deux

acides. La surface couverte a également été améliorée. En effet, les moules de nano impression utilisés ici sont de très grande taille (4 cm^2), ce qui nous permet de réaliser une augmentation de densité de grande qualité sur le double de la surface rapportée par l'équipe de Shingubara [163]. Une photographie de l'alumine obtenue est présentée Figure 39 c).

Un deuxième type de structure est ensuite testé : la base rectangulaire. Le moule de dimension $319 \times 184\text{ nm}^2$ satisfait au critère énoncé au paragraphe 3.3.1. Il est utilisé pour imprimer l'aluminium anodisé ensuite à 78 V. Nous montrons sur la Figure 39 d) le résultat obtenu avec l'acide phosphorique. Le réseau initialement rectangulaire -constitué des pores de plus grands diamètres- a évolué en un réseau hexagonal parfait avec la création de pores induits au centre de 4 pores imprimés -les pores de plus petites sections-. L'image est dézoomée afin de révéler le plus grand champ possible. La régularité du réseau est quasi-parfaite sur toute la surface, au-delà des grains du dépôt initial d'aluminium (dont les joints restent visibles). Les résultats sont probants avec les acides oxalique et phosphorique.

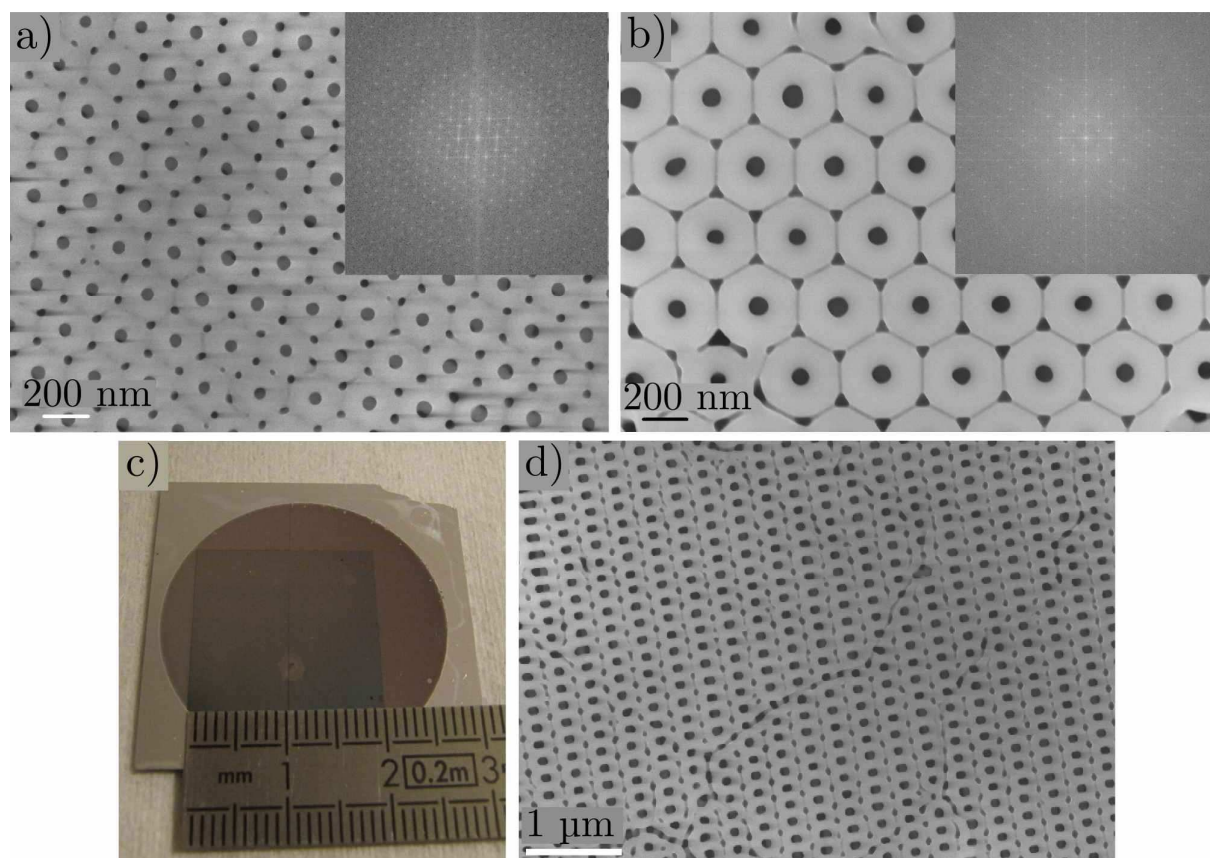


Figure 39 : Augmentation de densité a) maille hexagonale, $a_i=200\text{ nm}$, anodisée dans l'acide oxalique 3 % à 46 V ($a_f=115\text{ nm}$), insert : TF de l'image, b) maille hexagonale $a_i=368\text{ nm}$, anodisée dans l'acide phosphorique 3 % à 90 V, ($a_f=212\text{ nm}$), insert : TF, c) photographie d'un échantillon d) maille rectangulaire de dimension $184 \times 319\text{ nm}$, anodisée dans l'acide phosphorique 3 % à 78 V ($a_f=184\text{ nm}$).

Enfin, nous avons testé une multiplication de période plus importante à partir du réseau hexagonal. Nous voulons maintenant induire un pore entre deux pores imprimés, afin d'avoir une augmentation de densité plus importante : multiplié par 4. Selon la méthode décrite au paragraphe 3.2, la tension devrait donc être adaptée à $a/2$, c'est-à-dire dans le cas d'une période initiale de 368 nm à 74 V. L'image MEB de l'échantillon est présentée sur la

Figure 40 a). Si des pores induits apparaissent bien pendant l'anodisation, l'organisation hexagonale du réseau n'est pas du tout respectée à cette tension. Nous avons donc anodisé ce même type d'échantillon à une tension plus élevée : 96 V. L'alumine obtenue est présentée sur la Figure 40 b). Nous observons que dans certaines zones les pores induits s'initient bien entre deux pores imprimés, par exemple celle entourée en ligne pleine. En comparant les deux images, nous observons que la qualité de l'organisation est meilleure dans le cas de la tension la plus élevée. Ce type d'augmentation de densité ne donne donc de meilleurs résultats qu'en augmentant la tension bien au-dessus de la valeur adéquate : 96 V au lieu de 74 V. Il faut certainement beaucoup contraindre les pores pour qu'ils s'initient aux bons endroits et donc augmenter la couche barrière en augmentant la tension. En revanche, même avec une tension élevée, il apparaît des « erreurs » dans l'organisation hexagonale, et certains pores ne s'initient pas exactement au bon endroit, voir la zone encerclée en pointillé sur la Figure 40 b) ; ou encore un pore apparaît en plus de l'organisation hexagonale (zone entourée en tiret). L'ordre est donc un peu moins bon que pour une augmentation de densité de pores par 3. Ceci est confirmé par la transformée de Fourier ajoutée dans l'insert de la Figure 40 b) : nous voyons la présence de nœuds d'intensité au voisinage de la tache centrale. Cela signifie que l'organisation hexagonale existe, mais n'est pas conservée à très longue distance.

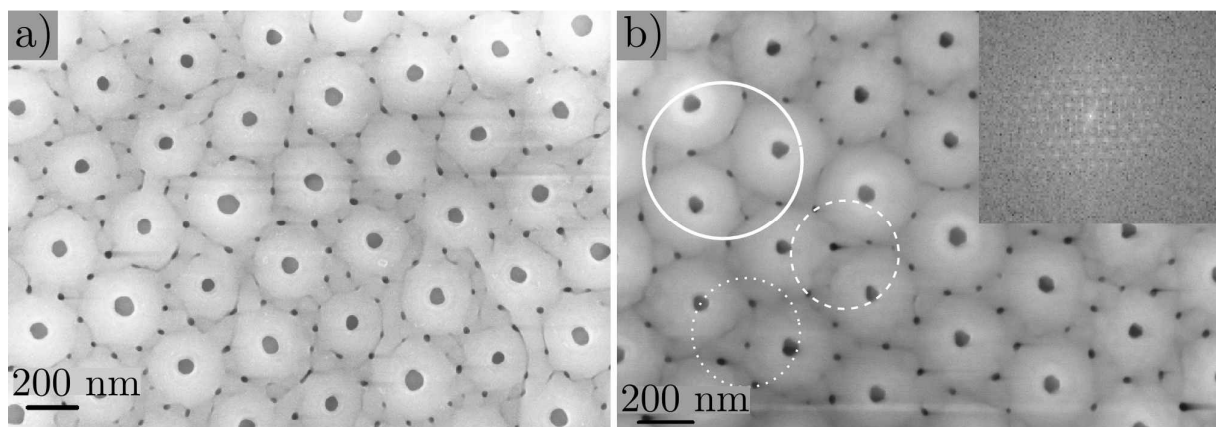


Figure 40 : Multiplication de densité $\times 4$ avec une maille hexagonale initiale $a_i=368$ nm vers une maille finale $a_f=184$ nm, et avec l'acide oxalique 3 % a) anodisé à 74 V, b) anodisé à 96 V, insert : Transformé de Fourier de l'image.

Contrairement aux copolymères à blocs pour lesquels la période peut être divisée par 20 ou plus, tout en conservant un ordre de qualité correct, l'alumine nano-poreuse perd rapidement en qualité d'organisation pour des divisions de période supérieure à 2. Dans le cas de l'alumine poreuse, l'équilibre vers le système hexagonal se fait au cours de l'anodisation, l'organisation au moment de l'initiation des pores en surface est irréversible et n'évolue plus. L'ordre hexagonal ne se transmet pas de proche en proche, mais c'est l'effet du disque de couche barrière de solubilité moindre qui se crée dès les premiers instants de l'anodisation autour d'un pore imprimé qui permet d'empêcher la nucléation de pores induits dans cette zone. Les pores induits apparaissent de manière quasi aléatoire en dehors de cette zone, tout en conservant une distance inter-pore adaptée au mieux à l'épaisseur de la couche barrière (donc à la tension). Nous comprenons donc bien qu'il est nécessaire d'avoir un minimum de trois pores imprimés environnants pour induire avec 100% d'efficacité un pore précisément à l'endroit manquant -le centre du triangle formé par ces trois pores imprimés-. L'augmentation

de densité par 4 désirée ici, ne peut être parfaite, et elle n'est acceptable que si les pores sont largement contraints donc si une tension bien supérieure à celle prévue est appliquée, 96 V au lieu de 74 V.

La division de période est donc validée pour des réseaux initiaux hexagonaux comme rectangulaires. La qualité du réseau hexagonal final est parfaite dans le cas d'une augmentation de densité par 3, elle est moins bonne pour le cas de l'augmentation par 4. La surface obtenue est la plus grande rapportée dans la littérature, 4 cm². Les périodes initiales sont également les plus basses atteintes, 200 nm vers 115 nm pour les deux acides.

3.3.3 Différences entre acide oxalique et phosphorique

Dans ce paragraphe, nous allons étudier l'effet de l'acide utilisé comme électrolyte. Des échantillons pré-texturés avec un réseau de période a_i de 250 nm sont anodisés à 60 V afin d'induire la création d'un pore entre trois pores imprimés et d'obtenir un réseau final de période a_f de 144 nm. Cette période de réseaux est choisie car elle se situe dans la gamme d'utilisation des acides phosphorique et oxalique.

Les images MEB de l'alumine après anodisation dans l'acide phosphorique et oxalique sont présentées respectivement sur la Figure 41 a) et b). Les pores imprimés ont, dans les deux cas, une section circulaire. En revanche, les pores induits sont de section triangulaire avec l'acide phosphorique et de section circulaire avec l'acide oxalique. Parmi ces pores triangulaires, deux familles peuvent être observées (Figure 41 a)) : les triangles orientés vers le « haut » et ceux vers le « bas » de l'image. Cette forme triangulaire est certainement due au confinement par la couche barrière des pores imprimés et subi par les pores induits, déjà décrit au paragraphe 3.3.2. Si celle-ci est trop large, comme schématisé sur la Figure 41 a), le pore induit croît inévitablement avec cette forme triangulaire vers le haut ou vers le bas, selon sa position dans le réseau. Par ailleurs, ces pores à sections triangulaires sont inscrits dans un cercle de diamètre 90 nm, ce qui correspond à une dimension des pores identique entre les pores imprimés et les pores induits.

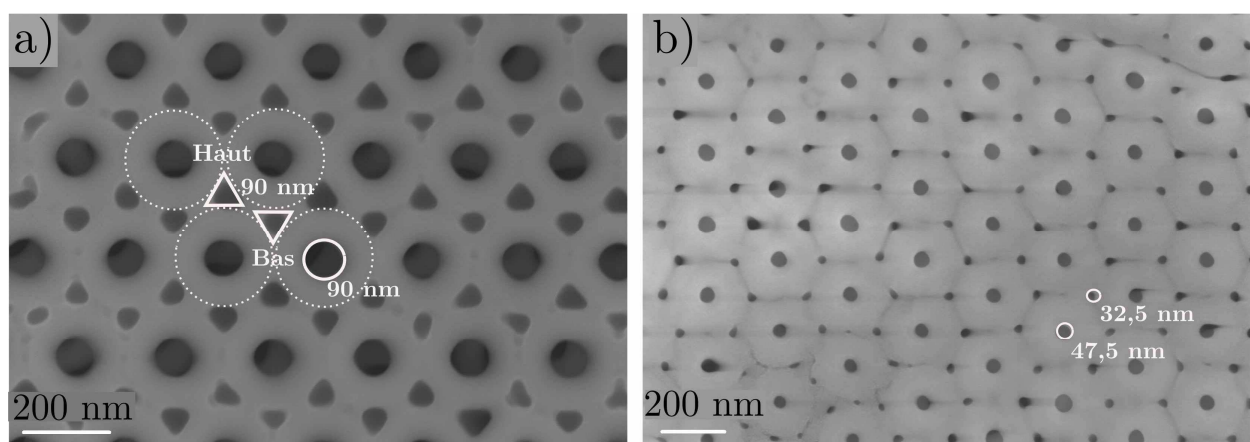


Figure 41 : Différence entre les acides pour la multiplication de période d'un réseau initial de 250 nm anodisé à 60 V, a) acide phosphorique à 3 %, b) acide oxalique à 3 %.

En revanche, avec l'acide oxalique 3 % (Figure 41 b)), les deux types de pores induits ou imprimés sont de section cylindrique. Les pores ne sont donc pas trop confinés. Cependant une dissimilitude est observée dans les diamètres (Figure 41 b)) : 47,5 nm pour les pores

imprimés et 32,5 nm pour les pores induits. Cette différence est probablement due ici à un diamètre initial des indentations plus grand que le diamètre naturel des pores à cette tension et dans ces conditions.

3.3.4 Conclusion

La méthode proposée ici offre de grands avantages techniques (temps de vie du moule, facilité de fabrication, etc.) et économiques (temps d'utilisation de machine plus réduit, réutilisation du moule, etc.). Nous avons apporté la preuve que grâce à l'augmentation de période, le débit d'exposition du moule de nano-impression peut être multiplié par 3.

Cette technique nécessite cependant une attention spéciale des dimensions des plots du moule qui doivent avoir un diamètre inférieur à 30 % de la période visée pour permettre la nucléation des pores induits. Cette condition, difficile à réaliser pour les petites périodes, limite les dimensions de réseau accessible (115 nm de période). Néanmoins, les résultats développés sont de très bonne qualité -respect parfait du réseau hexagonal- et obtenus sur de grandes surfaces (4cm²). De plus différents types de réseaux ont été testés pour l'augmentation de densité, et validés. Enfin, nous avons observé des différences notables dans la structure des pores en surface entre les deux acides étudiés (oxalique et phosphorique).

3.4 Propagation des pores induits et imprimés au cours de l'anodisation

Après avoir étudié l'initiation des pores induits et imprimés pendant une augmentation de période, nous nous intéressons maintenant à la propagation de ces pores au cours de l'anodisation. La conservation de l'organisation de surface en profondeur tout au long de l'anodisation est l'objectif principal afin d'avoir un réseau de pores alignés et sans réarrangements. Cette problématique, malgré son importance, n'a jamais été soulevée dans la littérature.

3.4.1 Différence de propagation entre l'acide oxalique et phosphorique

Nous avons déjà montré au paragraphe 3.3.3 qu'il existe des différences entre l'acide phosphorique et oxalique au niveau de la nucléation des pores induits (forme et taille des pores induits). Afin de pouvoir établir une comparaison sur la propagation de ces pores, nous nous intéressons dans un premier temps au témoin de la croissance de l'alumine anodique : la courbe d'anodisation $i(t)$. Les courbes obtenues avec l'acide oxalique et phosphorique sur des échantillons pré-texturés avec un réseau de période a_i de 250 nm et anodisés à 60 V sont présentées sur la Figure 42 a) et b). Si les cinq stades de l'anodisation, décrits dans le paragraphe 1.2.2, sont très bien visibles avec l'acide oxalique, il est plus difficile de les distinguer dans le cas de l'acide phosphorique. La lente décroissance de l'intensité pendant le stade IV de l'anodisation est due à une lente baisse de la température sans conséquence sur les résultats finaux. La différence la plus importante entre les deux est la durée de la réaction, environ 500 s sont nécessaires pour anodiser 1 μm d'Al avec l'acide oxalique, contre environ 3000 s avec l'acide phosphorique. Bien que ce ne soit pas spécifique à la multiplication de période, la cinétique de la propagation est très différente entre les deux acides. Cette différence est due directement aux propriétés intrinsèques des acides utilisés

décrites au paragraphe 1.3.1 : pour une même concentration l'acide phosphorique aura des densités de courant bien plus faible que l'acide oxalique, et donc des temps de réactions largement supérieurs.

Dans un second temps, la propagation est étudiée visuellement, c'est-à-dire en observant l'alumine poreuse en coupe. Les vues en coupe sont présentées sur la Figure 42 c) pour l'acide oxalique et d) pour l'acide phosphorique. Avec l'acide oxalique, tous les pores, induits ou imprimés, se propagent dans l'épaisseur. Au contraire avec l'acide phosphorique, nous observons que les pores imprimés se propagent puis se séparent en deux ou trois nouveaux pores, appelés par la suite une « réorganisation ». La hauteur de réorganisation h_r est donc évaluée pour l'acide phosphorique à 300 nm. A cette profondeur les pores induits s'arrêtent puisque la réorganisation occupe également les zones où un pore induit devrait croître.

L'utilisation de l'acide oxalique ou phosphorique influe donc sur la forme et la taille des pores induits en surface. Elle influence également la propagation de cet ordre de surface qui est maintenu tout au long de l'anodisation avec l'acide oxalique contre seulement environ 300 nm avec l'acide phosphorique. Les différences observées, et spécialement la non-propagation de l'ordre obtenu en surface avec l'acide phosphorique font l'objet de l'étude qui suit.

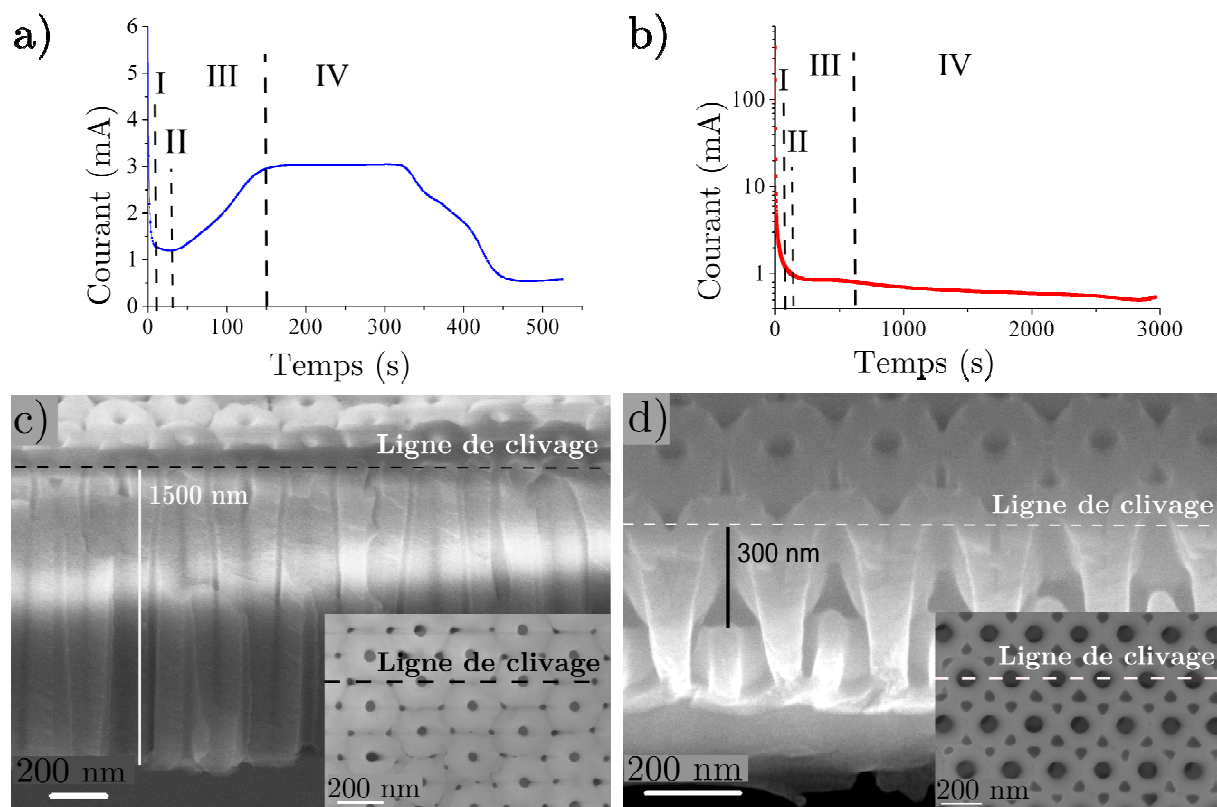


Figure 42 : Propagation des pores pour la multiplication de période d'un réseau initial de 250 nm anodisé à 60 V, a) courbe $i(t)$ avec l'acide phosphorique, b) courbe $i(t)$ avec l'acide oxalique. Vue en coupe de l'alumine c) obtenue avec l'acide phosphorique, insert : schématisation de la ligne de clivage, d) obtenue avec l'acide oxalique, insert : ligne de clivage.

3.4.2 Paramètres et outils de l'étude de la propagation des pores dans la couche d'alumine

Afin de mener à bien cette étude et permettre de comparer les échantillons obtenus avec différents paramètres d'anodisation, plusieurs mesures seront nécessaires : la profondeur des pores induits, le diamètre des pores, l'organisation de surface, etc. Les méthodes de calculs sont décrites dans cette section.

Tout d'abord, les analyses des vues en coupe doivent être faites avec précaution, puisque les structures observées sont tridimensionnelles. Il faut donc veiller au plan de la section et aux pores concernés par la coupe. Deux types de clivages sont souvent obtenus ; ils sont présentés et schématisés sur la Figure 42 c) et d). Celui présenté en d) ne montre -à priori- que les pores imprimés et pas les pores induits, alors que celui en c) permet de voir les deux types de pores. Comme c'est décrit dans le paragraphe 3.4.1, le type de clivage présenté en d) montre clairement que les pores imprimés se séparent et se réorganisent vers 300 nm de profondeur, ce qui implique que les pores induits ne peuvent plus se propager (les pores provenant de la division recouvrent l'espace normalement occupé par le pore induit), et donc s'arrêtent, ce qui est confirmé par d'autres images MEB. Nous voyons donc qu'il peut être parfois difficile de mesurer la profondeur des pores induits avec ce type de coupe, alors qu'en revanche, la réorganisation est un paramètre toujours mesurable et qui traduit bien le fait que les pores induits ne se propagent plus. Ce paramètre a donc été privilégié dans la suite de l'étude.

La hauteur des pores induits h_{ind} , celle des pores imprimés h_{imp} , ou encore la hauteur de la réorganisation h_r sont mesurées à partir des vues en coupe MEB de l'alumine. Le porte-échantillon est positionné à 90°, afin que la surface soit parallèle au détecteur. La schématisation de ces mesures est présentée sur la Figure 43 a). Chaque mesure est faite sur 20 pores à différents endroits de l'échantillon, afin d'avoir une mesure aussi proche que possible de la réalité. Les paramètres statistiques standards, la valeur moyenne et l'écart type, sont utilisés dans la suite. Les mesures et résultats des statistiques pour un échantillon sont donnés à titre d'exemple dans l'annexe A. L'écart type est représenté sur les graphes comme barre d'erreur, bien qu'il ne soit pas lié à l'incertitude de mesure (minime ici, et constante à chaque mesure) mais bien aux différences physiques de profondeurs entre les différents pores. Une grande valeur va donc traduire une très grande disparité dans les hauteurs d'une même mesure, à l'inverse, une faible valeur, est un signe d'une bonne homogénéité sur l'échantillon.

Sur ces images en coupe, nous mesurons également la moitié de l'épaisseur des parois d'alumine, appelée par la suite W_w . Cette valeur est l'équivalent de la couche barrière si tant est qu'on soit bien au régime d'équilibre. Elle est réalisée systématiquement après la réorganisation, donc lorsqu'un certain équilibre est rétabli, comme montré sur la Figure 43 a). De même elle est réalisée sur plusieurs inter-pores et à différents endroits sur l'échantillon, ce sont la valeur moyenne et l'écart type qui sont présentés sur les graphes.

Un paramètre traduisant l'organisation ou le désordre du réseau hexagonal en surface de l'alumine sera également nécessaire. Il permet de savoir si les pores induits s'initient bien au centre de trois pores imprimés avec une bonne régularité sur la surface. Nous proposons ici d'utiliser un paramètre d'ordre de spatial de l'espace réciproque. A partir d'une image MEB de l'alumine poreuse vue du dessus et prise à grande distance de travail, (au-dessous d'un

grandissement de 30000 fois), la transformée de Fourier rapide est calculée grâce au logiciel de traitement d'image *ImageJ*. Le résultat du calcul de la transformée de Fourier d'une image MEB est présenté sur la Figure 43 b). Nous voyons autour du point central de grande intensité une succession de points organisés en réseau hexagonal. Nous traçons ensuite le profil coupant le point central et un premier voisin, comme présenté sur la droite pointillée de la Figure 43 b), le résultat du profil est présenté sur la Figure 43 c). Nous mesurons alors l'intensité maximum I du premier voisin du pic central, ainsi que sa largeur à mi-hauteur, σ . Comme la littérature le décrit, [60, 112, 163, 166], le ratio I/σ traduit l'organisation de l'espace réciproque ; plus il est grand, plus l'ordre est bon. D'autres méthodes existent pour déterminer la qualité de l'ordre spatial, mais ne sont pas bien adaptées à la multiplication de période, [167, 168].

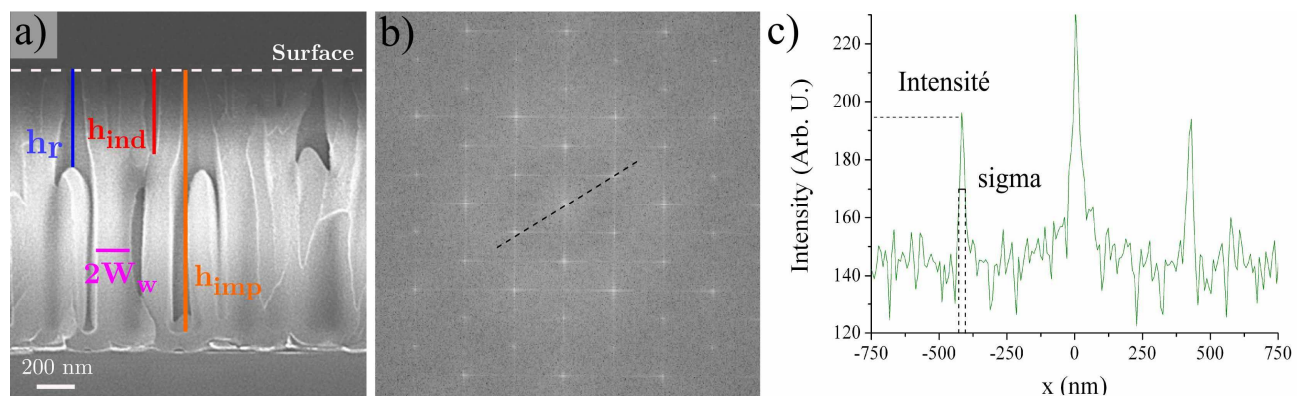


Figure 43 : a) représentation des différentes mesures utilisées pour l'étude, b) transformée de Fourier d'une image MEB, et c) profil le long de la droite en pointillés.

Les diamètres en surface des pores imprimés d_{imp} et des pores induits d_{ind} , sont également mesurés à l'aide des images MEB en vue de dessus et du logiciel *ImageJ*. Dans un premier temps, les images en niveau de gris sont rendues binaires avec la fonction *threshold*. Ensuite, la surface couverte par chaque pore est mesurée automatiquement avec la fonction *analyse particle*. Les données sont récupérées et traitées avec un logiciel de traitement de données. Chaque pore est ensuite classé dans la catégorie correspondante : pores imprimés ou pores induits. Les données sont ensuite traitées statistiquement, et la valeur moyenne et l'écart type sont calculés pour chaque type de pores.

Tous ces paramètres sont utilisés par la suite pour mesurer l'impact des conditions d'anodisation sur la propagation des pores et connaître la qualité de la structure obtenue.

3.4.3 Effet de la tension appliquée pendant l'anodisation

Afin de mieux comprendre la cause de la non-propagation des pores induits avec l'acide phosphorique, plusieurs paramètres de l'anodisation vont être étudiés et parmi ceux-ci la tension d'anodisation. En effet, nous savons que lorsque la tension n'est pas parfaitement adaptée à la période inter-pores, l'ordre de surface peut être conservé sur une certaine épaisseur, avant qu'une réorganisation vienne anéantir cet ordre, [71, 169]. A partir d'un réseau initial de période 368 nm, une étude en tension entre 78 V et 110 V avec l'acide phosphorique 3 % a été réalisée autour de la cible initiale de 92 V (création d'un pore induit entre 3 pores imprimés). Les mesures de la hauteur de la réorganisation h_r , la hauteur des

pores induits h_{ind} , l'épaisseur de la couche barrière W_w , du paramètre de l'organisation de surface dans l'espace réciproque I/σ sont effectués selon la méthode décrite dans le paragraphe 3.4.2 et sont reportés sur les graphes de la Figure 44 a) à d).

Nous observons une forte variabilité de l'ensemble des paramètres. La profondeur des pores induits h_{ind} et de la réorganisation h_r évoluent de la même façon ; les données suivent une décroissance linéaire : plus la tension est forte, moins les pores induits sont profonds. Ceci confirme que les deux paramètres sont directement liés, ce qui valide notre hypothèse faite au paragraphe 3.4.1. L'épaisseur des parois après réorganisation suit une évolution opposée : plus la tension est grande, plus les parois sont larges. L'épaisseur des parois étant directement liée à l'épaisseur de la couche barrière, qui elle-même croît linéairement avec la tension d'anodisation, le résultat est donc cohérent. Quant au paramètre de l'organisation de surface, il subit une forte augmentation entre 80 et 96 V, puis une décroissance plus faible entre 96 et 110V.

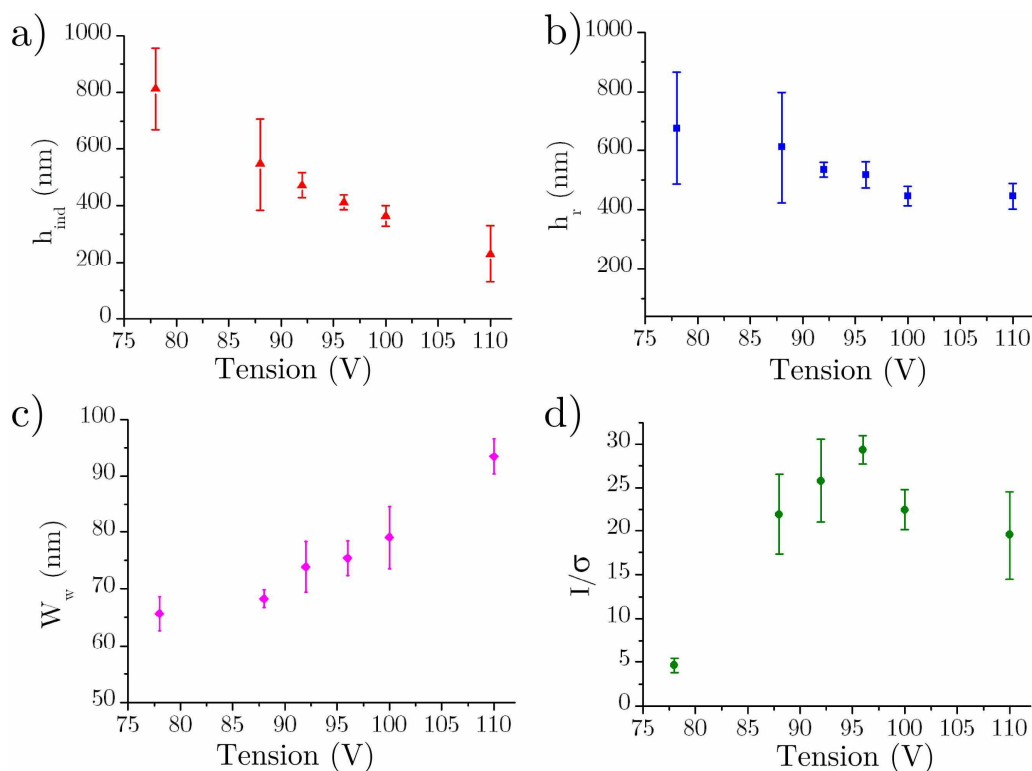


Figure 44 : Evolution des parameter de l'alumine en fonction de la tension appliquée (qui varie entre 77 V et 110 V), pour une multiplication de période d'un échantillon de période initiale $a_i=368$ nm et en utilisant H_3PO_4 à 3 w%. Evolution de a) la hauteur des pores induits (triangles), b) la réorganisation (carrés), c) l'épaisseur de la couche barrière (carrés tournés) et d) du paramètre I/σ (cercles).

Pour les tensions entre 78 V et 92 V, la valeur de la hauteur de réorganisation est très élevée et diminue fortement. Aux faibles tensions, l'ordre de surface se propage plus longtemps dans l'alumine, ce qui est l'objectif recherché. Cependant, l'écart type de la hauteur de réorganisation est également très élevé pour les faibles tensions. En effet, certains pores induits s'arrêtent de croître presque immédiatement à la surface de l'alumine, alors que d'autres poussent presque à travers toute la couche d'alumine. De plus le paramètre I/σ est à

des valeurs tellement basses pour ces tensions qu'elles sont comparables à une absence totale d'ordre. Si cette fois, tous les pores s'initient, ils apparaissent sans véritable ordre autour des pores imprimés ce qui amène cette faible organisation et cette disparité dans la profondeur de réorganisation et des pores induits. La couche barrière est trop petite et non-adaptée à la distance inter-pore désirée, elle ne permet pas de guider la croissance de pores induits. Les faibles tensions ne sont donc pas adaptées ici.

Lorsque la tension appliquée est plus importante, de 96 V à 110 V, le paramètre de l'ordre spatial réciproque reste autour de la valeur 20, ce qui montre qu'un certain ordre est maintenu. En effet, la couche barrière devient plus grande et les pores induits sont plus confinés. Lorsqu'il y a nucléation, celle-ci se fait exactement au centre de trois pores imprimés puisque le très fort confinement par la couche barrière empêche toute nucléation à un autre endroit. Cependant, ce paramètre d'ordre n'est pas plus élevé car certains pores ne s'initient pas du tout : le confinement est trop important. Ce phénomène est la cause également de l'augmentation des écarts types aux grandes tensions. En effet, certains pores n'étant même pas apparus, l'homogénéité de la mesure est nécessairement faible. Par ailleurs, nous observons une plus faible hauteur de réorganisation h_r pour ces plus fortes valeurs de tensions appliquées, la réorganisation est donc plus proche de la surface de l'alumine qu'à la tension théorique. Du fait du trop grand confinement des pores induits (équivalent à une trop grande épaisseur de la couche barrière), rapidement, l'organisation de surface ne peut plus être maintenue. Le pore imprimé occupe alors toute l'alumine par la réorganisation. En conclusion, nous pouvons dire que le mécanisme de formation des pores induits n'est pas concluant à ces tensions élevées.

Autour de la valeur visée initialement, 92 V, la profondeur de réorganisation est moyenne et ne varie que très peu. Cependant le paramètre d'ordre connaît un pic à 96 V et atteint des valeurs plus proches d'une structure hexagonale idéale. Nous pouvons donc dire qu'un compromis en termes d'ordre spatial peut être trouvé à cette valeur, même si cet ordre n'est pas conservé dans l'alumine.

En résumé, la tension a une grande influence sur la hauteur des pores induits et sur la réorganisation : plus la tension est basse, plus la réorganisation est tardive dans l'alumine. Cependant, du fait d'une rapide perte de l'organisation de surface à ces faibles tensions, le meilleur compromis entre ordre de surface et profondeur de conservation de l'ordre semble être un peu supérieur à la valeur initiale : 96 V. A cette valeur, l'ordre est meilleur, et la réorganisation au même niveau. Comme les réorganisations et l'arrêt des pores induits existent toujours, nous pouvons conclure que l'influence de la tension n'est pas suffisante pour améliorer cette technique de multiplication des périodes.

3.4.4 Effet de la concentration de l'acide

De nombreuses études sur l'alumine, [39, 42, 64], ont identifié des paramètres, autres que la tension, pouvant avoir une influence non négligeable sur la structure finale comme la température, le type d'acide, etc. Le pH de l'électrolyte a été analysé comme ayant un effet sur la porosité de l'alumine, et plus particulièrement sur le diamètre moyen du pore, [42]. Le pH étant déterminé par le type d'acide (fort ou faible -pKa-) et la concentration de celui-ci, étudier l'effet du pH revient à étudier l'effet de l'acide et de sa concentration. Ici, chacun de

ces acides peut être considéré comme un monoacide faible donc régi par la loi liant le pH, le pKa et la concentration [HA] de l'acide suivante :

$$pH = \frac{1}{2}(pKa_1 - \log[HA]) \quad (8)$$

Nous avons démontré précédemment que la réussite de la multiplication de densité dépend :

- du rapport entre le diamètre des indentations créés sur la surface de l'Al et la période du réseau visée, décrit au paragraphe 3.3.1,
- du type d'acide utilisé (oxalique ou phosphorique), au paragraphe 3.3.3,
- de l'équilibre entre la période des indentations et l'épaisseur de la couche barrière, au travers notamment de la tension appliquée, paragraphe 3.4.3.

L'effet du pKa a donc déjà été montré au travers de l'étude entre les acides. Etudier l'effet du pH revient donc ici à étudier l'effet de la concentration. Dans cette étude, les présomptions d'un effet de la concentration de l'acide sont fortes. En effet, si la concentration de l'acide agit bien sur le diamètre naturel du pore, nous comprenons aisément que celui-ci va jouer un rôle dans l'équilibre du système. Il s'agirait donc plutôt d'un équilibre entre la période visée, l'épaisseur de la couche barrière et le diamètre naturel du pore.

L'étude en concentration a été réalisée avec l'acide phosphorique, sur de l'aluminium 1 μm déposé sur un substrat de silicium et anodisé à 96 V, sous agitation et à température constante de 8 °C. Les concentrations varient entre 1 wt% et 21 wt% (c'est-à-dire entre 1.10^{-2} et $21,4.10^{-2}$ mol.L⁻¹), afin d'obtenir une graduation quasi constante des pH (entre 2,1 et 1,4).

Dans un premier temps, le diamètre des pores induits et imprimés, ainsi que l'épaisseur de la paroi après réorganisation sont mesurés statistiquement pour chaque valeur de concentration. Les fluctuations de ces paramètres sont présentées sur le graphe de la Figure 45 a) et b). Le diamètre des pores imprimés d_{imp} -triangles vers la droite orange, Figure 45 a)- décroît globalement avec l'augmentation de la concentration. Au contraire, le diamètre des pores induits d_{ind} -triangles vers la gauche rouge Figure 45 a)- augmente sensiblement vers les grandes concentrations. La pente de la décroissance des pores imprimés est plus importante que celle de l'augmentation du diamètre des pores induits, le diamètre moyen des pores ($(d_{imp} + d_{ind})/2$) diminue donc selon la droite en pointillés représentée sur le graphe. L'épaisseur de la paroi W_w -carrés tournés rose Figure 45 b)- passe de 68 à 80 nm entre 1 et $7,1.10^{-2}$ mol.L⁻¹, puis au-delà, varie autour de la valeur 80 nm.

Ces évolutions, et plus particulièrement la décroissance des diamètres moyens des pores, ne sont pas évidentes (nous pouvons penser que si la concentration est plus élevée, la dissolution est plus importante, et les diamètres des pores plus grands). Elles sont en revanche en parfait accord avec la littérature [64]. En effet, une augmentation de la concentration entraîne une élévation de la densité de courant moyenne et un abaissement des temps d'anodisation. Pour une concentration de 1 wt% (1.10^{-2} mol.L⁻¹), le courant est de 0.280 mA et le temps d'anodisation de 4840 s ; en revanche pour une concentration de 21 wt% ($21,4.10^{-2}$ mol.L⁻¹) il est de 0.975 mA et le temps d'anodisation est de 1373 s. Les conditions d'anodisation sont donc plus proches de conditions d'anodisation dites « dures », [55-57]. Comme cela a été décrit au paragraphe 1.3.1, ces conditions apportent des diamètres de pore plus faibles. Cet effet est donc cohérent : le diamètre moyen des pores ($(d_{imp} + d_{ind})/2$) diminue avec la concentration, tandis que l'épaisseur des parois W_w augmente.

Par ailleurs, nous observons une évolution complémentaire entre les diamètres des pores induits et imprimés. Les variations de l'un, entraînent les variations opposées de l'autre, de manière similaire à un axe de symétrie. Cet axe, représenté en pointillé sur la Figure 45 a) décroît de 49 nm à 44,5 nm. Cette « évolution miroir » est en parfaite harmonie avec ce qui est intuitif : si les pores imprimés ont un diamètre plus large, les pores induits ont moins de place, et donc sont d'un diamètre moindre, et vice et versa. Dans la gamme de concentration utilisée pour l'étude - entre 1 et 21 wt%- l'équilibre entre les deux diamètres n'a pas été trouvé, malgré cela l'écart se réduit aux fortes concentrations (32 nm à 3 wt% contre 20 nm à 15 wt%). Ceci est visible également directement sur les images MEB des échantillons présentées sur la Figure 46, en a) un échantillon anodisé à 3 wt% et b) anodisé à 21 wt%. En conclusion, lorsque les concentrations sont élevées, l'épaisseur de la paroi W_w augmente (donc le confinement aussi) le diamètre moyen des pores diminue et les différences entre les diamètres des pores induits et imprimés sont plus faibles.

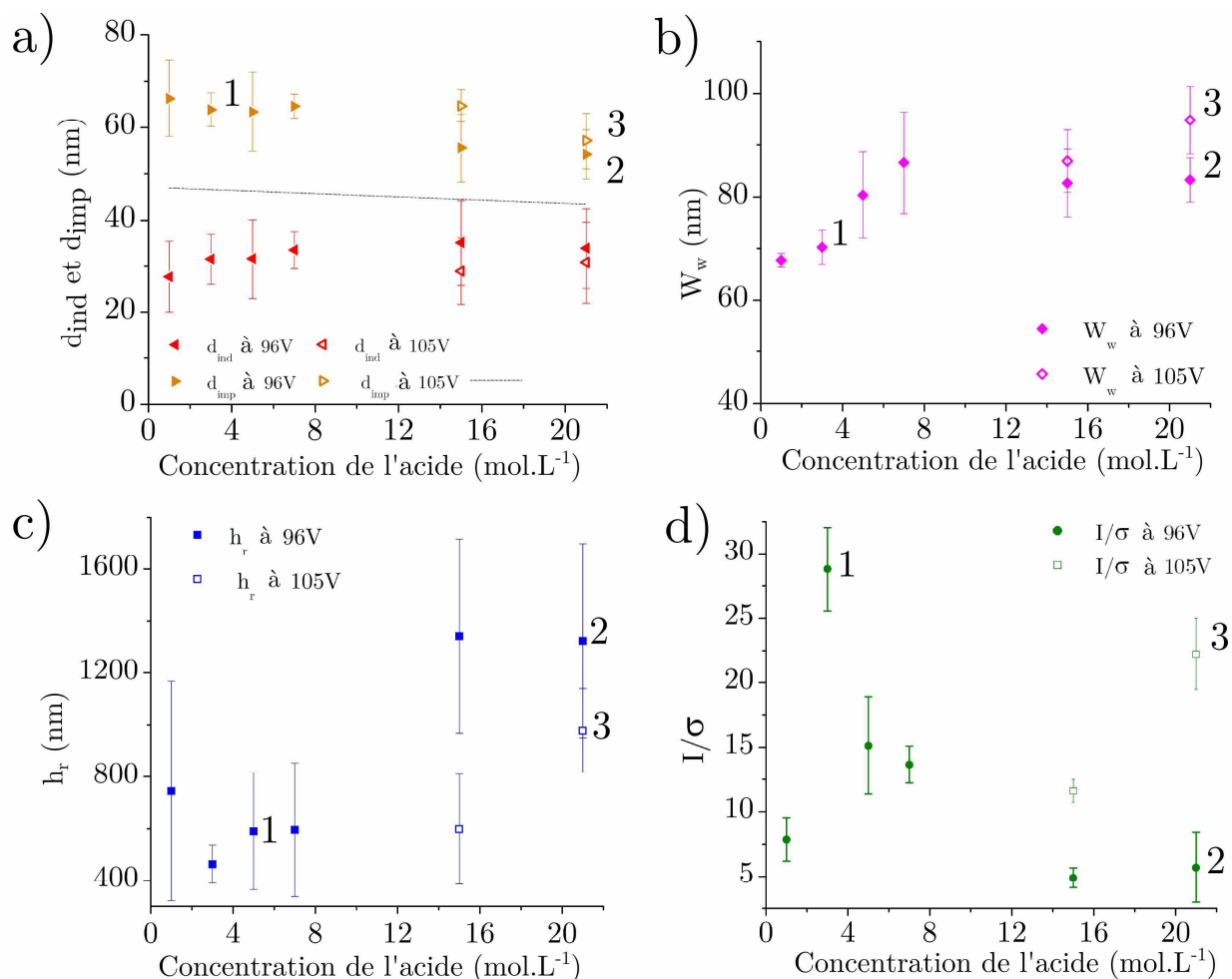


Figure 45 : Evolution des paramètres de l'alumine avec la concentration de l'acide (qui varie entre 1 w% et 21 w%), pour une multiplication de période d'un échantillon de période initiale $a_i=368$ nm avec l' H_3PO_4 à 96 V. Evolution de a) de l'épaisseur de la paroi (carré rose), le diamètre des pores imprimés (triangle droit orange), et induits (triangle gauche rouge), b) la hauteur de réorganisation (carré bleu) du paramètre I/σ (cercle vert).

L'impact de la concentration sur la hauteur de réorganisation h_r et le paramètre de l'ordre en surface I/σ , a été évalué dans les conditions décrites au paragraphe 3.3.1. Les variations sont représentées sur la Figure 45 c) et d). Elles sont, encore une fois, très fortes : I/σ fluctue entre 5 et 30, et h_r entre 450 et 1300 nm. La concentration a donc un fort impact sur la propagation et l'ordre en surface comme nous en avons fait l'hypothèse. Cependant les deux paramètres, idéalement tous deux hauts, semblent évoluer en opposition de phase. Un ordre de surface parfait est possible pour une concentration de 3 wt%, mais l'ordre ne se propage pas, comme la vue en coupe de l'échantillon le montre sur l'insert de la Figure 46 a). La deuxième option est de privilégier la propagation des pores induits, au défaut de l'organisation de surface, comme c'est le cas de l'échantillon anodisé à 21 wt% présenté sur la Figure 46 b). Il ne semble pas y avoir de compromis intéressant entre ces valeurs.

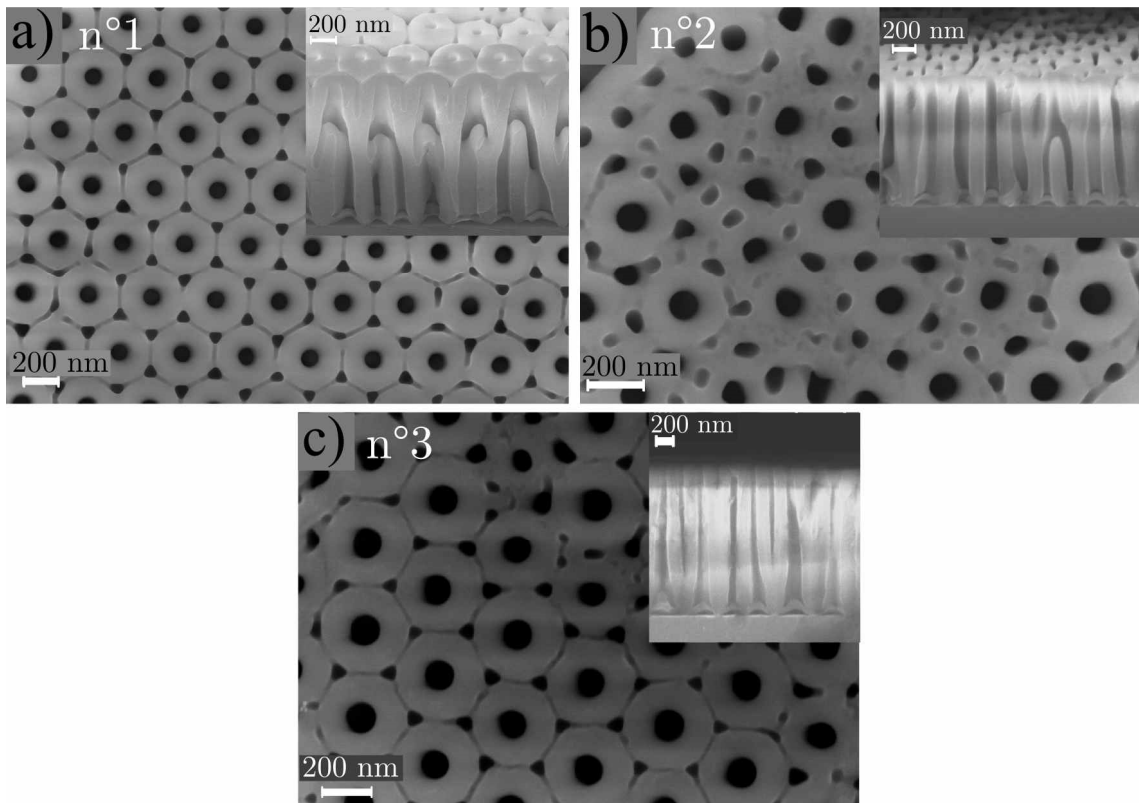


Figure 46 : Image MEB en vue de dessus et en coupe (insert) a) échantillon anodisé sous 96 V à 3 wt%, b) échantillon anodisé sous 96 V à 21 wt%, c) échantillon anodisé sous 105 V à 21 wt%.

Comme cela a été prouvé dans l'étude en tension au paragraphe 3.4.3, une tension élevée amène un confinement des pores induits qui permet d'obtenir d'excellent ordre en surface. Cependant lorsque ce confinement est trop important, les pores induits ne s'initient plus. Dans l'étude en concentration menée dans ce paragraphe, nous avons prouvé que les hautes concentrations amenaient une baisse du diamètre moyen des pores ($d_{imp} + d_{ind}/2$), amélioreraient la propagation mais diminuaient l'ordre de surface. Une combinaison de ces deux phénomènes semble donc favorable : la période final du réseau a_f (distance pore induit-pore imprimé) fixée par le moule est égale à :

$$a_f = \frac{d_{imp}}{2} + 2W_w + \frac{d_{ind}}{2} \quad (9)$$

Une augmentation de l'épaisseur de la paroi W_w avec la période a_f fixée entraîne nécessairement une diminution des diamètres $d_{imp} + d_{ind}$. Nous pouvons donc envisager qu'une combinaison des hautes tensions et hautes concentrations sera favorable à l'instauration d'un réseau de bonne qualité de surface et de propagation.

Des échantillons sont donc anodisés avec de l'acide phosphorique concentré et sous tension plus élevée, soit 105 V. Les conditions d'anodisation sont alors encore plus proches de l'anodisation « dure ». Les mesures d_{ind} , d_{imp} , h_r , W_w , et I/σ ont été faites et les résultats sont présentés avec des symboles vides dans les graphes de la Figure 45 a) et b). Si l'échantillon anodisé à 105 V et 15 wt% ne montre aucune amélioration, l'échantillon anodisé à 21 wt% sous 105 V est intéressant. En effet, comme nous pouvons le voir sur les images MEB de cet échantillon sur la Figure 46 c), l'ordre de surface est plutôt bon et seulement quelques réorganisations ou fin de pores induits se produisent. L'ordre hexagonal peut être conservé sur une épaisseur d'environ 1000 nm. A cette tension et cette concentration, la couche barrière est suffisamment épaisse pour forcer la formation des pores induits uniquement au centre de trois pores imprimés, et un certain équilibre entre cette couche et les diamètres des pores existe.

En ajustant la tension et la concentration en même temps (donc en durcissant les conditions d'anodisation), la profondeur de propagation couplée à l'ordre de surface a été améliorée. D'un paramètre I/σ d'environ 30 et une réorganisation à 450 nm obtenus à 96 V avec une concentration de 3 wt%, nous avons finalement obtenu une valeur d' I/σ de 22,5 et une profondeur de réorganisation de 1000 nm avec une concentration de 21 wt% sous 105 V. Cette amélioration est importante puisque la profondeur est plus que triplée, avec une diminution acceptable de l'ordre de la surface. Bien que cette amélioration soit importante, les différences entre l'acide oxalique et l'acide phosphorique ne sont toujours pas claires et leur comportement n'est pas similaire.

3.4.5 Cinétique de l'initiation et de la propagation

Malgré les améliorations réalisées avec l'acide phosphorique, nous n'obtenons toujours pas le même comportement ni des résultats comparables entre les deux acides. Les pores induits et imprimés ne semblent pas se propager de la même façon. En effet, les pores imprimés sont gravés dans la couche d'Al et ont déjà une certaine profondeur à $t=0$ s. De ce fait, les réactions se feront préférentiellement à cet endroit, alors que les pores induits doivent s'initier avant de croître. Il semble donc intéressant de chercher à comprendre comment évoluent les pores pour chacun des deux acides, afin de déterminer s'il existe des différences.

Le front de propagation des pores est donc étudié par l'observation d'échantillons dont l'anodisation a été arrêtée à différents moments du processus. Comme chaque acide possède une cinétique différente (décrit au paragraphe 3.4.1), l'avancée du front de propagation a été calculée en pourcentage de l'anodisation complète d'1 μm d'aluminium à 8 °C. Quatre échantillons ont été effectués pour chaque acide, le détail du temps et de l'avancement de la réaction est présenté dans le Tableau 11. L'acide phosphorique est utilisé pour anodiser des échantillons de période initiale 368 nm à 96 V. Avec l'acide oxalique, la période initiale est de 250 nm et la tension d'anodisation de 60 V. Les concentrations des acides sont de 3 wt%.

		Echantillon n°				Anodisation totale
		1	2	3	4	
H_3PO_4	Temps (s)	50	205	432	837	2860
	Avancement de l'anodisation (%)	1,7	7	15	28	100
$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$	Temps (s)	11	45	81	160	525
	Avancement de l'anodisation (%)	2	8,3	15	29,5	100

Tableau 11 : Détails des temps d'anodisation et de l'avancement de la réaction correspondant pour les différents pour chaque échantillon.

Les images MEB pour un avancement de l'anodisation autour de 2 % et 15 % sont présentées sur la Figure 47 en a) et c) pour l'acide oxalique, et en b) et d) pour l'acide phosphorique. Les hauteurs des pores induits h_{ind} et des pores imprimés h_{imp} ont été mesurées sur l'ensemble des huit échantillons, comme décrit dans le paragraphe 3.3.1. Ces résultats sont présentés sur les graphiques de la Figure 47 e) pour l'acide oxalique et f) pour l'acide phosphorique. Les hexagones sont les mesures des hauteurs des pores imprimés h_{imp} et les triangles, les hauteurs des pores induits h_{ind} . Les barres d'erreur correspondent à l'écart type statistique de chaque type de mesure, elles sont très faibles. Nous avons ensuite calculé la régression linéaire et les équations sont présentées sur le graphique.

Aux environs de 2 % du temps d'anodisation, nous observons sur les images MEB de la Figure 47 a) et b) que les pores induits ne sont toujours pas apparus avec l'acide phosphorique alors que pour l'acide oxalique, ils sont déjà bien définis. Ceci est confirmé par la régression linéaire de la hauteur des pores induits qui, pour l'acide phosphorique, ne démarre pas à $t=0$ s mais aux alentours de 50 s. Ceci explique que l'ordonnée à l'origine de la régression linéaire soit à -30,8 nm (physiquement, les pores sont à une profondeur nulle pendant les 50 premières secondes). Ce retard dans la formation de pores est maintenu tout au long de l'anodisation: les deux droites sont espacées de cette valeur constante et les pores induits sont donc moins profonds de 45 nm par rapport aux pores imprimés.

Au contraire, avec l'acide oxalique, la nucléation des pores induits est immédiate lors de l'anodisation. La régression linéaire ne passe pas par 0 nm mais par 15 nm, ce qui est dû soit à une incertitude de mesure ou soit à la non-linéarité de la croissance de la structure poreuse aux premiers instants de l'anodisation. Au cours de l'anodisation, l'écart entre la hauteur des pores induits et imprimés est maintenu à 20 nm. La principale différence entre acide oxalique et phosphorique est donc un décalage dans le temps nécessaire à la nucléation des pores induits qui se conserve durant toute l'anodisation.

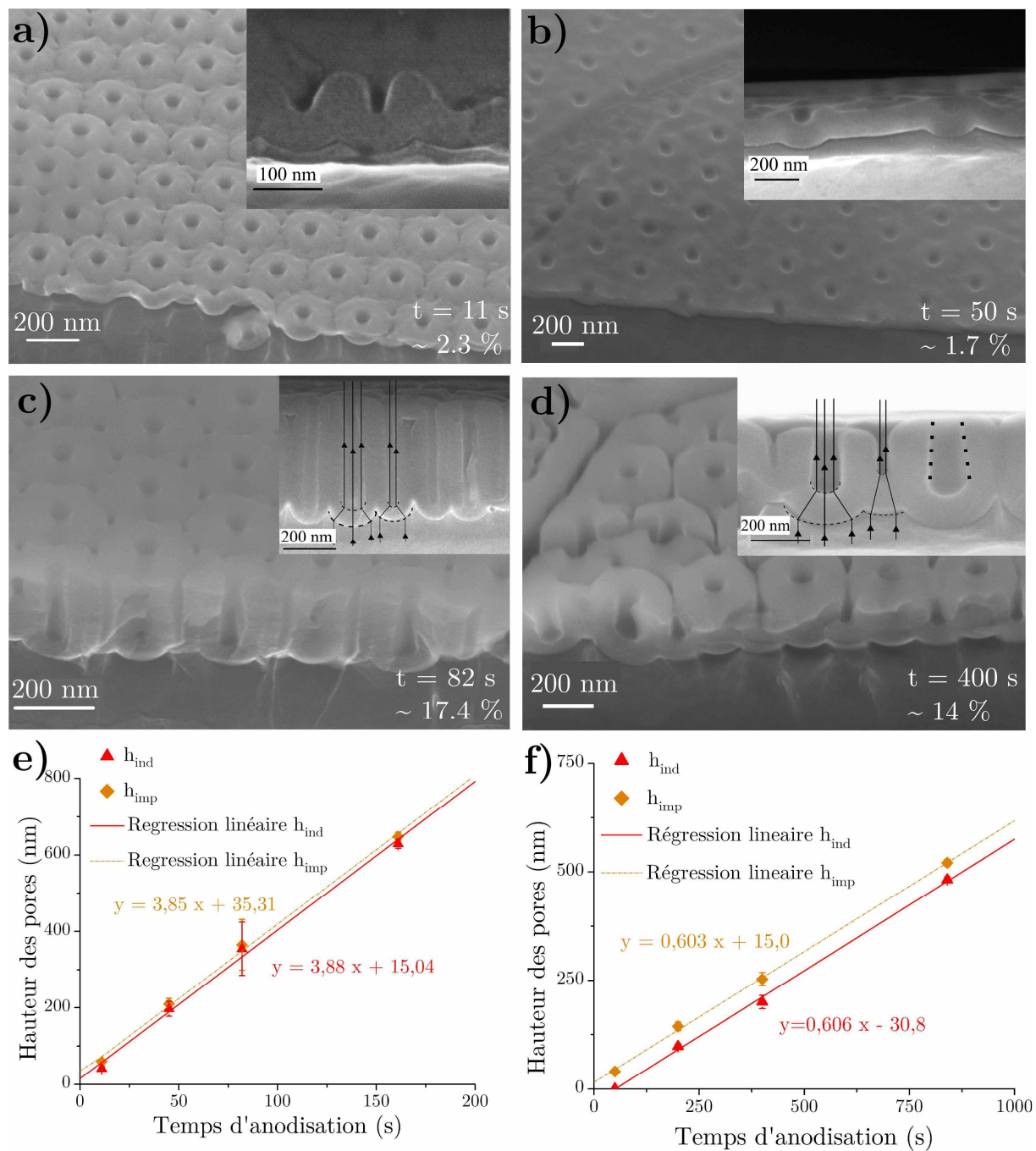


Figure 47 : Evolution de la hauteur des pores avec la progression de l'anodisation. Image MEB de profil a) avec $(\text{COOH})_2$, à 11 s, b) avec H_3PO_4 , à 5 s, c) avec $(\text{COOH})_2$, à 82 s, d) avec H_3PO_4 , à 400 s, e) et f) graphique des mesures de profondeur des pores et leur régression linéaire respectivement pour l'acide oxalique et l'acide phosphorique.

Sur les vues en coupe présentées dans l'insert de la Figure 47 c) et d) cette différence est très visible : avec l'acide phosphorique, les pores induits sont bien plus courts que les pores imprimés, alors qu'ils ont une profondeur mieux équilibrée avec l'acide oxalique. Si le pore imprimé se propage en avance, celui-ci n'aura pas l'influence de ses voisins qui normalement confinent et guident sa croissance. Les lignes de courants sont représentées sur ces images MEB, les pores imprimés ont plus d'espace et tendent à s'élargir au cours de l'anodisation. Ceci est visible sur la vue en coupe de l'échantillon obtenu avec l'acide

phosphorique dans l'insert de la Figure 47 d) (lignes pointillées). Au contraire, les pores induits sont plus étroits et confinés. Les rayons de courbures de l'interface alumine et aluminium confirment ce fait : ils sont très grands pour les pores induits et plus petits pour les pores imprimés et cet effet n'existe pas pour l'acide oxalique. Après une certaine épaisseur, quand les pores imprimés ont atteint une trop grande largeur, un nouvel équilibre est établi, et entraîne la séparation du pore imprimé en deux ou trois pores. Ceci entraîne également l'arrêt des pores induits par manque d'espace. En effet, la valeur nominale de la couche barrière imposée par le couple champ électrique/électrolytique est atteinte pour le pore imprimé et les pores issus de la réorganisation. En conséquence, cette situation limite l'établissement de la couche barrière du pore induit qui finit par tendre vers zéro et la propagation du pore induit s'arrête. En revanche, ces rayons de courbures sont comparables dans le cas de l'acide oxalique.

Cette différence de cinétique de l'initiation des pores induits est très probablement liée aux propriétés intrinsèques des acides. Dans ces conditions, l'acide oxalique est plus réactif pour la nucléation d'un pore sur une surface plane (nucléation d'un pore induit) que l'acide phosphorique. Si nous nous plaçons du point de vue des lignes de champ à l'instant de la nucléation du pore induit, l'acide phosphorique, dû à sa plus faible réactivité de dissolution de l'alumine, demanderait une focalisation plus importante des lignes de champ que l'acide oxalique. Cette focalisation se traduirait donc par la nécessité d'avoir un effet de « pointe » de l'aluminium présent sous la couche d'alumine plus importante, donc une profondeur des pores imprimés plus grande pour activer le phénomène de dissolution, et donc la nucléation des pores. Une schématisation de phénomène est proposée dans la Figure 48.

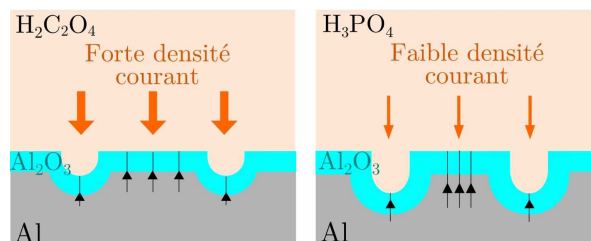


Figure 48 : Schématisation des lignes de champs entre les pores imprimés avant la nucléation des pores induits dans le cas de l'acide oxalique, et phosphorique.

Cet effet est une explication possible à la non-propagation des pores induits avec l'acide phosphorique et non avec l'acide oxalique. L'augmentation de la concentration et de la tension doit certainement diminuer ce retard à la nucléation visible avec l'acide phosphorique, sans l'abolir ; peut-être dû à une réactivité de l'acide phosphorique plus importante ou une densité de courant plus élevée. Le retard étant moindre, l'élargissement du pore imprimé est repoussé d'autant, ainsi que la réorganisation de la structure.

3.4.6 Conclusion

Nous avons étudié plusieurs paramètres pouvant déterminer les réorganisations qui apparaissent avec l'acide phosphorique. Notamment, la tension d'anodisation et la concentration de l'électrolyte ont été étudiées. Il apparaît nécessaire d'optimiser ces deux paramètres en même temps. Globalement, une concentration plus élevée et une tension bien supérieure à la tension théorique, donc une anodisation plus « dure », améliorent la

profondeur de conservation d'une structure poreuse de surface hexagonale. Ainsi, pour une multiplication de période de 368 vers 212 nm, la tension de 90 V et la concentration de 3 wt% ne permettent d'obtenir un ordre que sur 300 nm de profond. La tension de 105 V avec de l'acide à 21 wt% va multiplier par plus de trois cette profondeur, jusqu' à 1000 nm. Nous observons donc que des conditions plus dures d'anodisation favorisent la qualité de l'organisation. Ceci est un résultat important car nous avons prouvé ici qu'en ajustant précisément des conditions d'anodisation, il est possible d'améliorer la conservation de l'ordre établi en surface dans l'épaisseur de l'alumine.

Malgré ces améliorations, il semble impossible d'éviter totalement ces phénomènes de réorganisation avec l'acide phosphorique. Une étude sur l'initiation des pores a révélé que les pores induits avec l'acide phosphoriques s'initient bien après les pores imprimés, ce qui n'est pas le cas avec l'oxalique où les pores induits s'initient dès les premiers instants de l'anodisation. Ce retard dans l'initiation crée un déséquilibre au niveau du front de propagation des pores. Ceux-ci vont s'élargir au cours de l'anodisation jusqu'à atteindre une taille critique où il y aura division en plusieurs pores pour rétablir un équilibre de porosité adapté aux conditions d'anodisations.

Les améliorations décrites ci-dessus permettent de repousser et limiter ce phénomène sans pour autant l'éviter complètement. En l'état actuel de cette étude, il est impossible d'atteindre les mêmes performances avec l'acide oxalique et phosphorique en ce qui concerne la multiplication de densité. Certains paramètres n'ont pas été étudiés encore, par exemple la température, et peuvent, peut-être, apporter une amélioration supplémentaire.

3.5 Structures poreuses non hexagonales ou de pores de section non circulaire

De manière opposée à celle décrite dans la partie 2.1 à 2.3, nous cherchons ici à éviter la tendance naturelle de l'alumine à former un réseau hexagonal de pore cylindrique dont la distance inter-pore dépend linéairement de la tension appliquée. Le but est de proposer un éventail de structures variées.

3.5.1 Etat de l'art

En 2001, le groupe de Masuda et Asoh a proposé d'utiliser la technique de pré-texturisation de l'alumine pour forcer la création d'un réseau non hexagonal et de forme de pore non circulaire. Ils ont réalisé des réseaux hexagonaux de pores de section hexagonale, des réseaux carrés de pores de section carrée ainsi que des réseaux de type « graphite » de section triangulaire, [170]. La technique consiste à imprimer par nano-indentation sur la surface de l'aluminium une structure carrée, hexagonale ou de type graphite, comme décrit sur la Figure 49. L'anodisation est réalisée à la tension correspondante à la distance moyenne inter-pore dans les mêmes conditions que pour un réseau standard hexagonal. Bien que le réseau ne soit pas le réseau naturellement obtenu lors d'une anodisation dans un acide, les pores grandissent à partir de l'indentation quelle que soit la forme du réseau, ce qui prouve que l'utilisation de la pré-texturisation permet de forcer la création de systèmes non hexagonaux. L'organisation est maintenue sur des profondeurs de 1 μm environ. Les pores obtenus ont une section circulaire. L'équipe a proposé ensuite d'ajouter une étape d'agrandissement qui va permettre de passer des pores d'une section circulaire classique vers

la forme des joints de cellule du réseau, [170], schématisée en pointillés sur la Figure 49. En effet, la partie interne sans anion des parois des cellules possède un taux de dissolution plus faible que la partie externe incorporée avec des anions de l'électrolyte, décrit au paragraphe 1.2.6. Nous obtenons donc une forme de pore carrée, hexagonale ou triangulaire composée de la paroi interne des cellules.

Le groupe de Gösele s'est aussi intéressé à la création de réseaux originaux, en particulier, ils ont été les premiers en 2003 à fabriquer des dessins de Moirée avec l'alumine, en indentant la surface de l'alumine avec un réseau hexagonal deux fois de suite, avec un angle entre les deux dessins hexagonaux, [171]. Le recouvrement produit un dessin de Moiré, qu'il est possible d'anodiser par la suite. Celui-ci est conservé jusqu'à environ 500 nm de profondeur. Par ailleurs, ils ont synthétisé un réseau de maille carrée avec une technique similaire à celle du groupe de Masuda, [158].

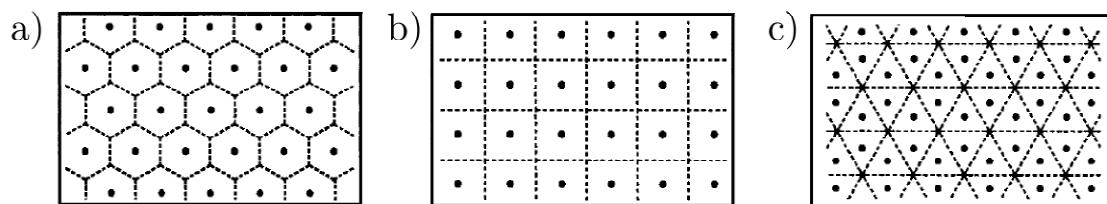


Figure 49 : schéma extrait de l'article de Masuda et coll., [170], représentant les trois types de réseaux développés, en pointillés les bordures de cellule, et les points, la zone de nucléation du pore. a) système hexagonal, b) réseau carré, c) structure type « graphite ».

Plus récemment, à partir de 2010, l'utilisation du FIB pour la pré-texturation a permis de varier les structures disponibles. En particulier le groupe de Chen et coll., a utilisé le FIB pour pré-dessiner des réseaux de Moirée, [84], des réseaux hexagonaux avec des pores à gradients de diamètres (par exemple diamètre de 90 et de 45 nm), [83], ou encore des réseaux à maille rectangulaire, [82].

D'autres équipes se sont concentrées dans le développement de techniques de texturation plus compétitive pour arriver à ces structures originales, par exemple, l'équipe de Kustandi et coll., (*step and flash imprint lithography*) [101].

Les techniques sont donc relativement récentes mais néanmoins très prometteuses. Elles soulèvent, tout comme pour la multiplication de densité, de nouvelles interrogations sur la maîtrise et les effets de chacun des paramètres de l'anodisation.

3.5.2 Résultats

A titre d'exemple, nous nous sommes intéressés à deux nouveaux types de réseaux. L'intérêt est de démontrer des nouvelles capacités de l'alumine grâce à la maîtrise des conditions d'anodisation et à la technique de nano-impression.

Tout d'abord un réseau proche du réseau de type hexagonal standard est étudié : c'est une base de triangle comme le réseau hexagonal standard, mais déformée dans une direction de l'espace, c'est-à-dire à base d'un triangle isocèle et non équilatéral. Par exemple, l'un des moules fabriqués possède des côtés de 225 nm, 225 nm et 190 nm. L'échantillon a été anodisé dans l'acide phosphorique à la tension adaptée au plus petit côté. L'alumine obtenue est présentée sur la Figure 50 a). Comme le réseau est relativement proche du réseau

hexagonal standard, les pores s'initient sans erreur aux sommets de la maille triangulaire et se propagent dans l'alumine, comme illustré par la vue en coupe de l'insert a) de la Figure 50.

De plus, la vue de dessus montre que les pores ne sont pas de section circulaire mais plutôt ovale, voire polygonale. L'un des côtés mesure environ 90 nm, tandis que l'autre mesure 120 nm. La forme ovale provient du confinement dans le petit côté de la maille triangulaire, et de l'absence de confinement, ou d'un confinement moindre dans la direction du sommet du triangle isocèle. Ils sont créés spontanément de section ovale, sans nécessiter d'étape d'agrandissement des pores comme la littérature le propose, [170]. Ceci est avantage puisqu'il va permettre de choisir le diamètre du pore et non de devoir atteindre la couche barrière interne de la cellule, donc de grandes dimensions de pores.

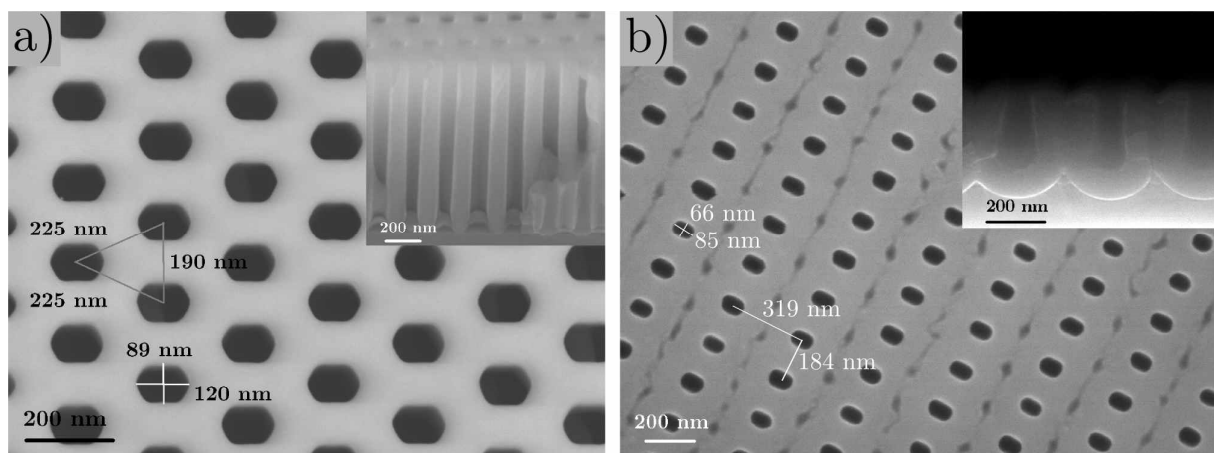


Figure 50 : Image MEB des structures originales d'alumine, a) réseau hexagonal étirée de pore de section ovale, b) réseau rectangulaire de pore de section ovale.

Le deuxième type de structure est basé sur une maille rectangulaire. C'est le même moule à réseau rectangulaire que celui développé pour la multiplication de période qui va être utilisé, mais cette fois, nous cherchons à conserver la maille rectangulaire imprimée et donc à éviter la réparation du réseau en maille hexagonale. Nous allons donc appliquer une tension qui permet d'avoir une couche barrière suffisamment grande pour empêcher la création de pore au centre, mais pas trop élevée pour garantir la nucléation et la propagation des pores dans l'alumine. Nous savons qu'une tension autour de 80 V, soit la tension adéquate à la distance inter-pore de la largeur du rectangle, va permettre la création d'un pore induit, comme c'est décrit dans la partie 3.3.3. Nous allons donc appliquer 100 V, ce qui correspond à une distance de 230 nm, intermédiaire entre la largeur et la longueur de la maille.

Les images MEB de l'échantillon obtenu sont présentées dans la Figure 50 b). Nous voyons bien sur les deux vues que les pores imprimés se créent et se propagent dans l'alumine sur toute l'épaisseur anodisée, soit ici 260 nm. Nous remarquons également la présence de pores qui ont nucléés au milieu de quatre pores imprimés, mais ces pores ne se propagent absolument pas, comme confirmé par l'image en coupe. Ces nucléations ressemblent parfois à une ligne continue plus qu'à la nucléation réelle d'un pore. Il s'agit en réalité de la jonction entre les cellules, où vraisemblablement les couches barrière des pores ne se raccordent pas exactement. Ceci crée une petite dépression de surface en forme de ligne ou de pore selon la dimension de la couche barrière voisine. Cette dépression ne peut être évitée car une tension

plus grande empêche la nucléation des pores. La forme ovale du pore provient du confinement de la couche barrière par les voisins dans la largeur de la maille rectangulaire, et de l'absence de confinement dans la longueur du rectangle.

3.5.3 Conclusion

Nous avons donc présenté ici deux nouveaux types de réseaux non hexagonaux avec des formes de pore originales et leurs conditions d'obtention. Ces deux types viennent s'ajouter aux autres réseaux développés par des équipes spécialisées dans l'alumine poreuse et présentés dans la partie 3.5.1. Les réseaux de pore de l'alumine sont désormais loin de se contenter du simple réseau hexagonal obtenu avec la double anodisation, ce qui constitue un nouvel atout pour ce matériau.

3.6 Conclusion et perspectives

Nous avons donc démontré dans ce chapitre des améliorations de la technique de pré-texturisation de l'aluminium avant l'anodisation. L'une concerne la multiplication de la densité des réseaux. Cette technique permet notamment d'augmenter le débit de fabrication des moules d'impression, donc de réduire les coûts globaux de la technique. Nous avons montré ici qu'il est possible de multiplier le débit de fabrication par 3 tout en conservant des grandes surfaces, et une bonne qualité de réseau en surface et en profondeur (avec l'acide oxalique). L'autre a montré qu'il est possible de forcer la création de réseaux de pores non hexagonaux, ou de section non circulaire comme des réseaux triangulaires et rectangulaires de pores de section ovale.

C'est en adaptant les conditions expérimentales de l'anodisation, et principalement en jouant sur l'épaisseur de la couche barrière que l'un ou l'autre peut être obtenu. Cet ajustement est parfois délicat, et l'équilibre difficile à atteindre, comme c'est le cas avec l'acide phosphorique dans la multiplication de densité. Néanmoins, nous avons montré par cette étude qu'il est possible, en ajustant finement les conditions d'anodisation et en durcissant les conditions d'anodisation, d'améliorer considérablement la qualité de l'organisation de la multiplication de période même dans un cas initialement peu favorable.

Ce chapitre a permis d'identifier les étapes d'ajustement des paramètres d'anodisation qui permettent de créer ou d'améliorer des réseaux originaux ou issus de l'augmentation de densité. L'arrivée des techniques de pré texturisation de l'aluminium permet donc de varier et de maîtriser largement les réseaux de pores. C'est en contrôlant toujours plus et en ayant une connaissance complète des effets de chaque paramètre de l'anodisation qu'il sera possible de créer de nouvelles structures nécessaires à de futures applications. Notamment, nous avons identifié ici des différences entre les acides (nucléations de pores) qu'il pourrait être intéressant d'approfondir. Par exemple, l'étude en temps de la nucléation des pores induits pourrait être réalisée avec les conditions d'anodisation dites « dure » afin d'identifier s'il permet une amélioration de la nucléation des pores. Il pourrait être intéressant également de réaliser des cartographies par analyse dispersive en énergie (*Energy Dispersive X-ray analysis*, EDX) des échantillons présentés sur la Figure 47, afin de détecter la présence des impuretés de la solution (tels les atomes Phosphore par exemple). La présence de ces impuretés en plus grande proportion entre les pores imprimés pourrait signer la nucléation proche des pores induits et ainsi apporter encore plus de précisions sur ce phénomène.

Chapitre 4

Caractérisation *ex situ* et *in situ* par GISAXS des réseaux poreux

Dans les chapitres précédents, nous avons présenté des méthodes innovatrices de fabrication de l'alumine nano-poreuse. L'accent a été mis sur la qualité de la structure obtenue (hexagonal parfait) et le rendement de la méthode employée (nano-impression et multiplication de période). Cependant la mise en place de ces techniques est d'autant plus délicate que les mécanismes de formation de l'alumine et ses propriétés dans de tels cas sont relativement méconnus (par exemple pour la pré-texturisation et l'augmentation de densité des pores). Afin de connaître davantage les caractéristiques de l'alumine nano-poreuse, et de mieux appréhender la formation de ce matériau, nous proposons de l'étudier après et pendant sa formation sous faisceau de rayons X au synchrotron. Nous avons utilisé la technique de la diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante ou GISAXS (*Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering*). Nous présentons dans un premier temps la technique à mettre en place et son intérêt, puis nous présentons les résultats des études de caractérisations du matériau réalisées « *ex situ* », c'est-à-dire sur des échantillons d'alumine déjà formée et des études réalisées « *in situ* », c'est-à-dire pendant l'anodisation de l'aluminium en alumine nano-poreuse.

4.1 Montage de l'expérience

L'objectif de cette étude est ambitieux et inédit : observer par diffusion aux petits angles la formation de l'alumine nano-poreuse. Nous présentons ici les raisons du choix de cette méthode, et l'ensemble de la mise en place de ces mesures, réalisées aux synchrotrons SOLEIL à Saint Aubin (Région Parisienne) sur la ligne SIXS, et au synchrotron ESRF à Grenoble, sur la ligne BM02.

4.1.1 Technique du GISAXS

La technique du GISAXS a été développée pour l'étude d'assemblées d'objets de dimensions nanométriques en surface d'un substrat. Elle permet notamment d'apporter des informations sur le degré d'organisation de ces objets, ainsi que sur le type et les dimensions des objets en eux-mêmes. Ainsi, la technique du GISAXS est utilisée pour étudier l'organisation d'une assemblée de nanoparticules de FePt sur substrat déposées par divers techniques de type auto-assemblage, [172]. Ou encore, la technique a permis l'étude des caractéristiques d'une grande assemblée de fils de Co, (mesure statistique des diamètres, etc.), [173].

La technique de ces mesures est relativement simple, un schéma est présenté sur la Figure 51. Un faisceau incident de rayons X, dont le vecteur d'onde incident est \mathbf{k}_i , (les

vecteurs seront représentés dans le texte par des symboles en gras) est envoyé sur l'échantillon avec un angle d'incidence α_i très faible (angle que forme la surface de l'échantillon et le faisceau). Après l'interaction avec l'échantillon, ce faisceau est transmis, réfléchi et réfracté. L'étude en GISAXS s'intéresse aux effets de la diffusion autour du faisceau transmis et réfracté, de vecteur d'onde émergent, \mathbf{k}_f . En effet, l'angle d'incidence étant très faible ces deux faisceaux sont très proches. Les diffusions forment un angle dans le plan de $2\theta_f$ par rapport au faisceau incident et leurs angles hors du plan sont définis par α_f . L'angle que forme l'échantillon avec le faisceau incident est nommé μ (ou rotation de l'échantillon). Par ailleurs, nous décrivons les réseaux d'objets grâce à 3 paramètres : la distance moyenne entre ces objets a (ou période), ainsi que la hauteur h et le diamètre d de ces objets. Ces paramètres sont présentés sur le schéma de la Figure 51.

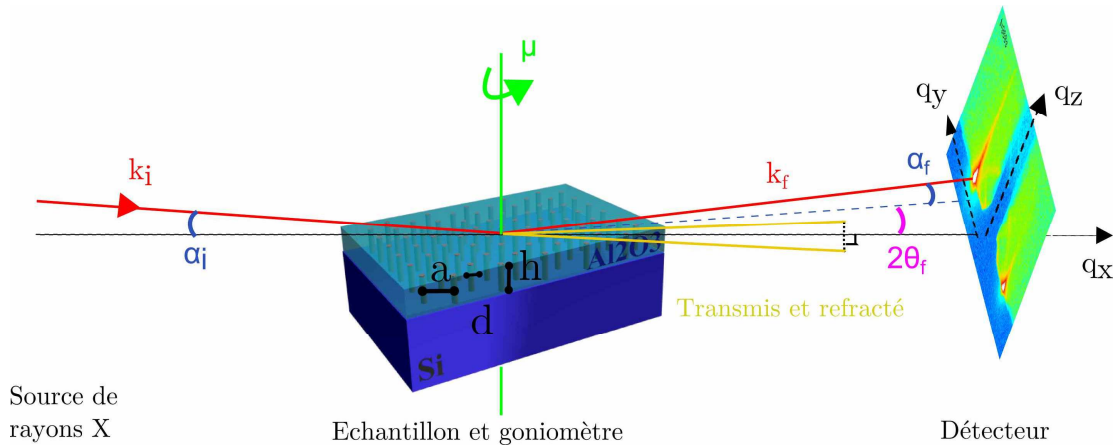


Figure 51 : Schématisation de la technique de GISAXS pour les mesures sur l'alumine nano-poreuse ; avec α_i l'angle d'incidence hors plan, α_f l'angle des diffusions hors plan, \mathbf{k}_i et \mathbf{k}_f les vecteurs d'ondes incident et des diffusions, $2\theta_f$ l'angle dans le plan du faisceau transmis, μ la rotation de l'échantillon, a la période du réseau, h la hauteur des objets, d les diamètres des objets et enfin, q_x , q_y et q_z le repère de l'espace réciproque.

La technique GISAXS permet d'explorer le réseau réciproque associé aux objets en surface de l'échantillon dans l'espace réciproque (ou l'espace de Fourier). L'espace réciproque est un espace abstrait où sont représentés les phases ou les fréquences spatiales des objets réels (c'est-à-dire dans un sens, les répétitions de l'espace réel). Le réseau réciproque est défini par son origine et ses vecteurs directeurs (\mathbf{O}' ; \mathbf{a}' ; \mathbf{b}' ; \mathbf{c}'), en fonction de la maille du réseau réel définie par (\mathbf{O} ; \mathbf{a} ; \mathbf{b} ; \mathbf{c}) selon les équations :

$$\vec{a} = \frac{2\pi}{V} \vec{b} \wedge \vec{c} \quad (10)$$

$$\vec{b} = \frac{2\pi}{V} \vec{c} \wedge \vec{a} \quad (11)$$

$$\vec{c} = \frac{2\pi}{V} \vec{a} \wedge \vec{b} \quad (12)$$

Avec V , le volume de la maille de l'espace réel. Nous définissons le vecteur d'onde de diffusion \mathbf{q} , dans l'espace réciproque, par l'équation :

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \quad (13)$$

Par définition, il y a diffusion lorsque \mathbf{q} est un vecteur du réseau réciproque défini ci-dessus.

Grâce à l'équation de conservation élastique du module du vecteur d'onde, nous pouvons écrire :

$$|k_f| = |k_i| = k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (14)$$

nous pouvons donc décomposer par des considérations géométriques, les coordonnées q_x , q_y et q_z du vecteur d'onde en GISAXS comme, [174] :

$$q_x = k_0 [\cos(2\theta_f) \cos(\alpha_f) - \cos(\alpha_i)] \quad (15)$$

$$q_y = k_0 [\sin(2\theta_f) \cos(\alpha_f)] \quad (16)$$

$$q_z = k_0 [\sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i)] \quad (17)$$

Par ailleurs, l'angle d'incidence α_i est souvent pris proche de l'angle critique de la réflexion total du matériau observé α_c , afin de maximiser l'intensité du faisceau que l'on observe. Les angles α_i et α_f sont donc très faibles, c'est-à-dire bien souvent en dessous d'un degré. Nous pouvons donc faire les approximations suivantes, [174] :

$$\cos(\alpha_f) \approx 1$$

$$\sin(\alpha_i) \approx 0$$

Ainsi, les équations (17) et (18) deviennent :

$$q_y \approx k_0 [\sin(2\theta_f)] \approx k_0 2[\sin(\theta_f)] \quad (18)$$

$$q_z \approx k_0 [\sin(\alpha_f)]_f \quad (19)$$

Puisque par définition de l'espace réciproque :

$$q = \frac{2\pi}{d} \quad (20)$$

Pour les coordonnées q_y et q_z , en combinant les équations (14), (16), (17) et (20), nous trouvons donc en GISAXS :

$$\lambda = 2d_y \sin(\theta_f) \quad (21)$$

$$\lambda = d_z \sin(\alpha_f) \quad (22)$$

La coordonnée du vecteur d'onde selon q_x , est équivalente à l'effet de la sphère d'Ewald (à partir de l'origine de l'espace réciproque, ensemble des valeurs du vecteur de diffusion \mathbf{q}) qui est la sphère de déformation de l'espace réciproque. Celle-ci est souvent négligée (assimilée à un plan), c'est-à-dire $q_x \approx 0$.

Les mesures se font sous rayonnement synchrotron, car le volume de matière sondée est très faible, l'intensité des rayonnements observés est donc nécessairement très faible aussi. Il faut donc un faisceau à haut flux (forte brillance) pour pouvoir les observer.

Les images GISAXS pourront être décomposées en deux parties distinctes : le facteur de structure (les tiges ou taches de diffusion) qui informe sur l'organisation des objets, et le facteur de forme (enveloppe de l'intensité des tiges) qui nous apporte des informations sur la forme des objets observés. De plus, les images GISAXS sont relatives aux structures dans le plan selon l'axe q_y , et hors du plan selon l'axe q_z .

Le GISAXS étant réalisé à des petits angles d'incidence, l'interception du faisceau et de l'échantillon sera très large. La technique permet donc d'obtenir des mesures statistiques sur de très grandes surfaces. Ainsi elle est complémentaire aux techniques de visualisation directe par microscopie, qui ne permettent que des mesures locales. De plus, du fait de ces faibles angles d'incidence, elle est également adaptée à tous les types d'objets nanométriques déposés en surface d'un échantillon (même avec des très faibles épaisseurs). Enfin, ce sont les

différences d'indices des matériaux qui sont mesurées par le GISAXS. De ce fait, il est possible d'étudier des objets hors du substrat, mais également, enterrés sous la surface de l'échantillon (tant que la différence d'indice entre l'objet et la matrice est suffisante).

La technique du GISAXS semble donc ici parfaitement adaptée à l'observation des réseaux de pore dans l'alumine. En effet, l'alumine produite ici est un matériau composé d'un réseau plus ou moins organisé de pores et surfacique au premier instant de l'anodisation (puis s'épaissit au fur et à mesure de l'anodisation jusqu'à des épaisseurs typiquement de 1600 nm). Grâce au GISAXS, nous pourrions observer le réseau réciproque du réseau de pores et en déduire l'organisation et la forme de ceux-ci. De plus la technique est non-destructive et permet donc d'effectuer des mesures pendant la croissance même du matériau, (à condition d'avoir le matériel approprié). La technique devrait permettre également d'observer un réseau d'objets crus dans la matrice d'alumine poreuse.

A notre connaissance, en dehors du laboratoire, l'alumine nano-poreuse n'a jamais été étudiée en elle-même par la technique du GISAXS. Elle a été utilisée comme support pour l'étude de matériaux déposés dans les pores de l'alumine comme les cristaux de SiGe, [175], ou encore des structures méso-poreuses à base de silice et de polymères, crues dans l'alumine, [176-178], et elle a également été étudiée par d'autres techniques des rayons X, [179]. L'étude *In Situ* par GISAXS de la formation de l'alumine est donc inédite et semble particulièrement intéressante pour la compréhension des mécanismes de formation de ce matériau.

4.1.2 Lignes SIXS et BM02

Cinq campagnes de mesures sous faisceau synchrotron de rayons X ont été réalisées pendant ma thèse, dont deux campagnes pour le GISAXS. La principale, a concerné l'étude de l'alumine, elle a été effectuée sur la ligne SIXS (Surface Interface X-ray Scattering) du synchrotron SOLEIL de Paris. La deuxième campagne, plus courte était dédiée aux mesures sur des fils de Silicium crûs dans la matrice d'alumine dont la fabrication et les résultats sont décrits au chapitre 5. Elle a été effectuée sur la Ligne BM02 du synchrotron ESRF de Grenoble.

Ces deux lignes présentent l'avantage d'être équipées de goniomètres à géométrie « Kappa », du type de celui présenté sur la Figure 52. Ces goniomètres sont extrêmement précis dans leurs mouvements et permettent l'accès à toutes les directions de l'espace, tout en gardant un espace expérimental suffisamment large pour l'accueil de matériel volumineux. Dans le cas du GISAXS, après la mise au point de l'horizontalité de l'échantillon avec un hexapode, la rotation de l'échantillon μ , l'angle d'incidence α_i , et la hauteur de l'échantillon z , sont variables.

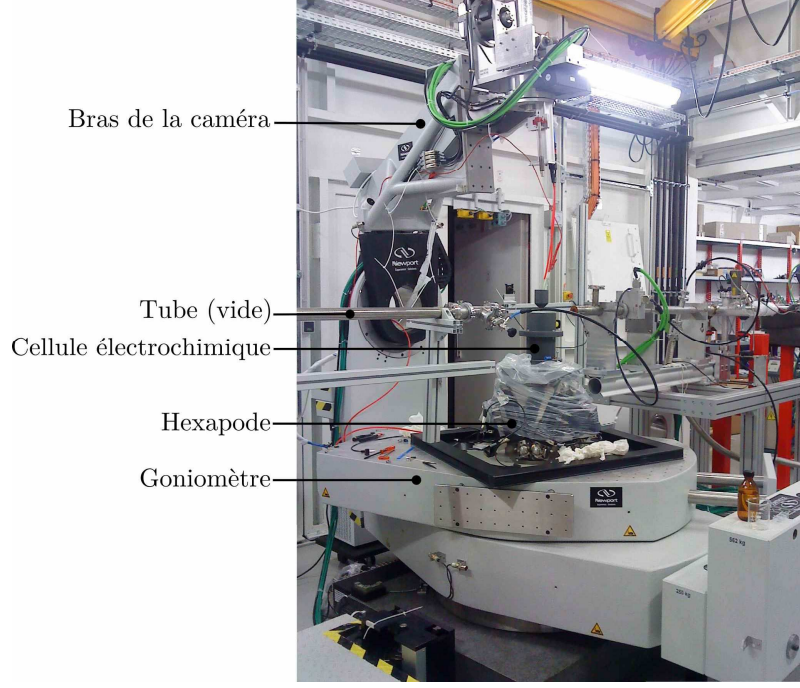


Figure 52 : Photographie d'un goniomètre en géométrie Kappa et des différents éléments environnants.

La caméra n'est pas positionnée sur le goniomètre dans le cas de mesures GISAXS. En effet, les angles du faisceau transmis dans le plan $2\theta_f$ sont très faibles. Afin de permettre la distinction des pics ou tiges de diffusion, celle-ci doit donc se trouver à une certaine distance de l'échantillon. En réalité, la position de la caméra se calcule selon les échantillons à observer. Nous présentons ici le détail de ces calculs.

Nous pouvons établir un lien entre la distance caractéristique de l'échantillon Δd (distance inter-rangée de diffusion par exemple), et sa correspondance en angle, $\Delta\theta_f$, grâce aux équations décrites au paragraphe 4.1.1,

$$\Delta d_y = \frac{\lambda}{2 \sin(\Delta\theta_f)} \quad (21)$$

Nous voyons donc que plus les distances caractéristiques des objets réels sont grandes, plus les angles correspondants sont faibles. Il faut donc adapter le montage en fonction des échantillons et de leur distance caractéristique. Cette distance dépend également de la résolution (la taille des pixels de la caméra). En effet, nous pouvons établir le rapport géométrique R , entre un angle dans le plan $\Delta\theta_f$ et le nombre de pixels sur la caméra Δn_{pixel} (entre les tiges de diffusion correspondants à cet angle) :

$$R = \frac{\Delta\theta_f}{\Delta n_{pixel}} = \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{d_{pixel}}{D}\right) \quad (23)$$

avec d_{pixel} , la taille réelle d'un pixel de la caméra, et D la distance caméra-échantillon. Grâce à la relation liant l'énergie du faisceau incident E , sa longueur d'onde λ , la constante de Planck h , et c , la célérité de la lumière dans le vide :

$$\lambda = \frac{hc}{E} \quad (24)$$

nous pouvons établir un rapport entre la distance caractéristique de l'échantillon Δd , le nombre de pixel correspondant à l'écart des tiges de diffusion sur la caméra Δn_{pixel} , les caractéristiques de la caméra (d_{pixel} , D) et les caractéristiques du faisceau (E) :

$$\Delta n_{\text{pixel}} = \frac{2 * \text{Arc sin}\left(\frac{hc}{2E\Delta d}\right)}{\text{Arc tan}\left(\frac{d_{\text{pixel}}}{D}\right)} \quad (25)$$

Il est nécessaire d'adapter ces paramètres entre eux afin d'obtenir un nombre de pixels acceptable. En premier lieu, il faut donc une caméra très résolue et éloignée de l'échantillon pour distinguer les tiges de diffusion. Les détecteurs utilisés sont des détecteurs à deux-dimensions de type dispositif à transfert de charge (*Charge-Coupled Device*, CCD), puisqu'ils permettent d'intégrer l'intensité sur une grande surface et ont une très haute résolution. La caméra utilisée au synchrotron SOLEIL possède des pixels de 80 μm , et celle utilisée à l'ESRF, 50 μm . Si la première caméra est légèrement moins résolue que la deuxième, elle offre l'avantage d'être une caméra rapide, c'est-à-dire qui nécessite peu de temps pour transférer les données. Ceci est primordial pour les mesures *in situ*.

Par ailleurs, puisque nous désirons réaliser des mesures *in situ*, le faisceau devra traverser un milieu aqueux (électrolyte) et donc subir une forte perte en intensité. Nous choisissons donc une énergie du faisceau élevée dans le cas des manipulations *in situ* afin de minimiser ces pertes d'intensités (les détails sont donnés au paragraphe 4.1.3). L'énergie est donc de 18,41 keV pour les manipulations *in situ* effectuées au synchrotron SOLEIL sur la ligne SIXS et de 8 keV pour celles réalisées à l'ESRF sur la ligne BM02.

Puisque les observations sont réalisées dans le réseau réciproque, les tiges de diffusion sont plus rapprochées les uns des autres dans le cas de grandes distances entre les objets du réseau réel. Dans le cas de l'alumine nano-poreuse produite au laboratoire, la plus grande distance inter-objet est de 250 nm. Grâce à l'équation (25), nous pouvons déterminer la distance D (entre l'échantillon et la caméra) nous permettant d'obtenir un nombre acceptable Δn_{pixels} de pixels entre les tiges de diffusion pour des objets espacés de cette distance inter-pores de 250 nm. L'ensemble des valeurs et calculs sont donnés dans le Tableau 12.

Ligne	Energie (keV)	λ (nm)	Δd (nm)	$\Delta\theta$ (°)	d_{pixel} (μm)	D (m)	Δn_{pixel}
SIXS	18,41	0,067	250	0,0077	80	8,89	30
BM02	8,00	0,155	250	0,0178	50	4,98	61,8

Tableau 12 : Paramètres des expériences réalisées sur la ligne SIXS et BM02, ainsi que les calculs de la distance caméra échantillon, et du nombre de pixels entre des tiges de diffusion pour une période réelle de 250 nm.

En ce qui concerne la ligne BM02, la distance caméra échantillon de 5 m permet un nombre de pixels d'environ 62, cet espace est disponible. Cependant pour les manipulations sur la ligne SIXS, la visualisation d'un réseau de période 250 nm à une énergie $E=18,4$ keV nécessite une distance de presque 9 m. Ceci n'étant pas réalisable dans la première salle (salle où est placé l'échantillon), il a fallu placer la caméra dans la deuxième salle de manipulation de la ligne, afin de respecter ces 9 m. De ce fait, après l'interaction avec l'échantillon, le faisceau a dû passer par l'orifice séparant les deux salles expérimentales pour atteindre la caméra. Malheureusement cet orifice étant petit (diamètre 1 cm environ) la cloison a coupé une large partie des rayonnements et des tiges de diffusion. Ceci a donc restreint les

visualisations et nous avons perdu des informations. Le schéma de ce montage particulier effectué sur la ligne SIXS, est présenté sur la Figure 53 a). Une image type de la caméra et de la zone « coupée » est présentée sur la Figure 53, b).

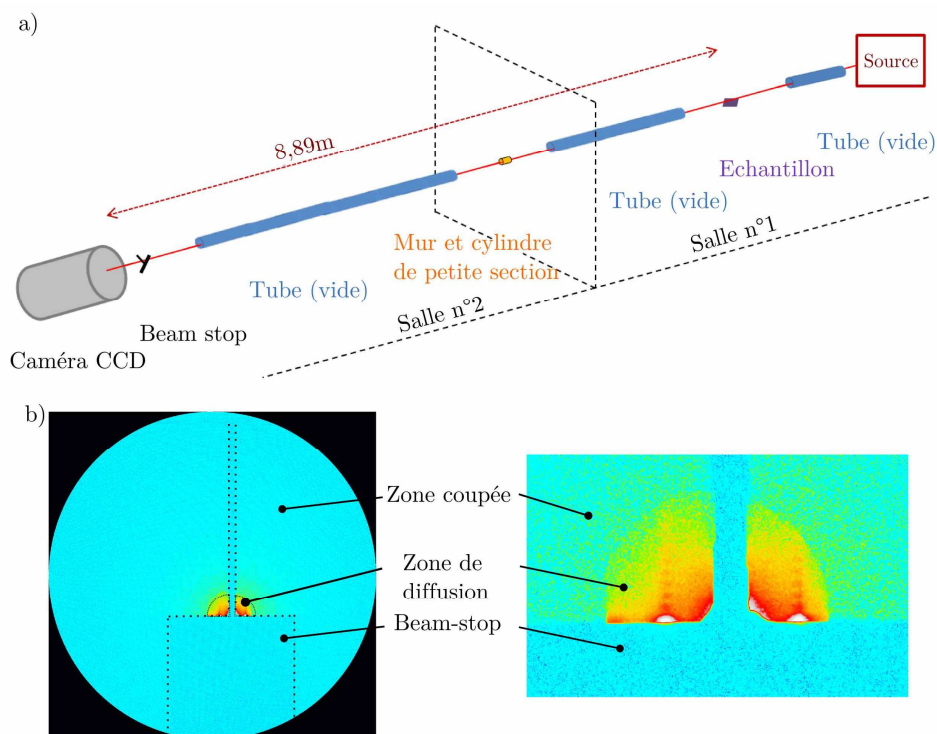


Figure 53 : Montage des expériences réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne SIXS, a) schéma, b) image complète (gauche) et zoomée (droite) de la caméra, avec représentation de la zone coupée par le cylindre et par le beam-stop

La zone accessible à l'observation pour les expériences à SIXS est comprise entre $-0,13$ et $0,10 \text{ nm}^{-1}$ pour q_y , et entre 0 et $0,14 \text{ nm}^{-1}$ pour q_z . Cette zone nous a permis d'observer la majeure partie des phénomènes, excepté ceux du type facteur de forme qui apparaissent pour des valeurs de q_y et q_z élevés.

Afin de limiter les pertes d'intensité dues à l'interaction avec l'air, le parcours du faisceau X avant et après l'échantillon est réalisé dans des tubes de larges diamètres dans lequel un vide primaire est effectué. Ces tubes sont visibles sur la photographie de la Figure 52. Nous utilisons un puit en plomb (*beam-stop*) pour arrêter le faisceau transmis, le spéculaire et le direct. En effet, comme nous voulons observer la diffusion très peu intense autour du faisceau direct, l'usage du beam-stop est indispensable pour ne pas saturer la caméra. Le beam-stop est représenté sur la Figure 53 a) et son ombre est visible sur les images de la Figure 53 b). L'ensemble des mesures réalisées au synchrotron SOLEIL ont été faites pour des angles α_i proche de l'angle critique de l'alumine, autour donc de la valeur de $0,12^\circ$.

4.1.3 Cellule électrochimique

L'un des objectifs de ces expériences est de réaliser les mesures GISAXS pendant l'anodisation, afin d'observer directement la croissance des pores. Pour réaliser cela, la cellule électrochimique décrite au paragraphe 2.5.1 couramment utilisée n'est pas adaptée. En effet,

pour effectuer des mesures GISAXS, la surface de l'échantillon doit être accessible en incidence et émergence rasante sur 360°. Ainsi, aucun système de fixation mécanique de l'échantillon n'est envisageable. De plus, avec la cellule standard, la cuve est très large au niveau de l'échantillon, ce qui signifie que le faisceau devrait traverser une couche épaisse d'électrolyte aqueux et de PVC. Ceci n'est pas envisageable car le faisceau perd rapidement du flux (ou de l'intensité) lorsqu'il doit traverser de la matière. L'augmentation de son énergie permet de limiter ce phénomène, (voir Figure 55). Ainsi, l'énergie du faisceau pour les manipulations au SOLEIL a été augmentée à son maximum (à $E=18,41$ keV). Nous ne pouvons pas fixer une valeur supérieure en raison des conséquences décrites au paragraphe 4.1.1 sur la distinction des tiges de diffusion sur la caméra. L'augmentation de l'énergie reste donc insuffisante pour traverser les épaisseurs de matériau de la cellule électrochimique standard. Ainsi, il faut donc dessiner et réaliser une nouvelle cellule, en prenant soin de diminuer au maximum l'absorption par les matériaux, en jouant sur leur type et sur leur épaisseur.

La nouvelle cellule devra donc présenter :

- les caractéristiques de l'ancienne cellule, c'est-à-dire un bon contact électrique en face arrière de l'échantillon, un système de refroidissement, la possibilité d'agiter l'électrolyte pour une régénération satisfaisante des espèces présentes au cours de la réaction. La cellule doit également être adaptée aux contre-électrodes existantes (diamètre 5 cm).
- les caractéristiques d'utilisation sous rayonnement X, c'est-à-dire une épaisseur d'électrolyte la plus faible possible au niveau de l'échantillon, des matériaux le plus transparents possible, et enfin elle doit être adaptée à des échantillons carrés de côté 0,5 cm (taille des échantillons nano-imprimés) et permettre leur installation facilement.

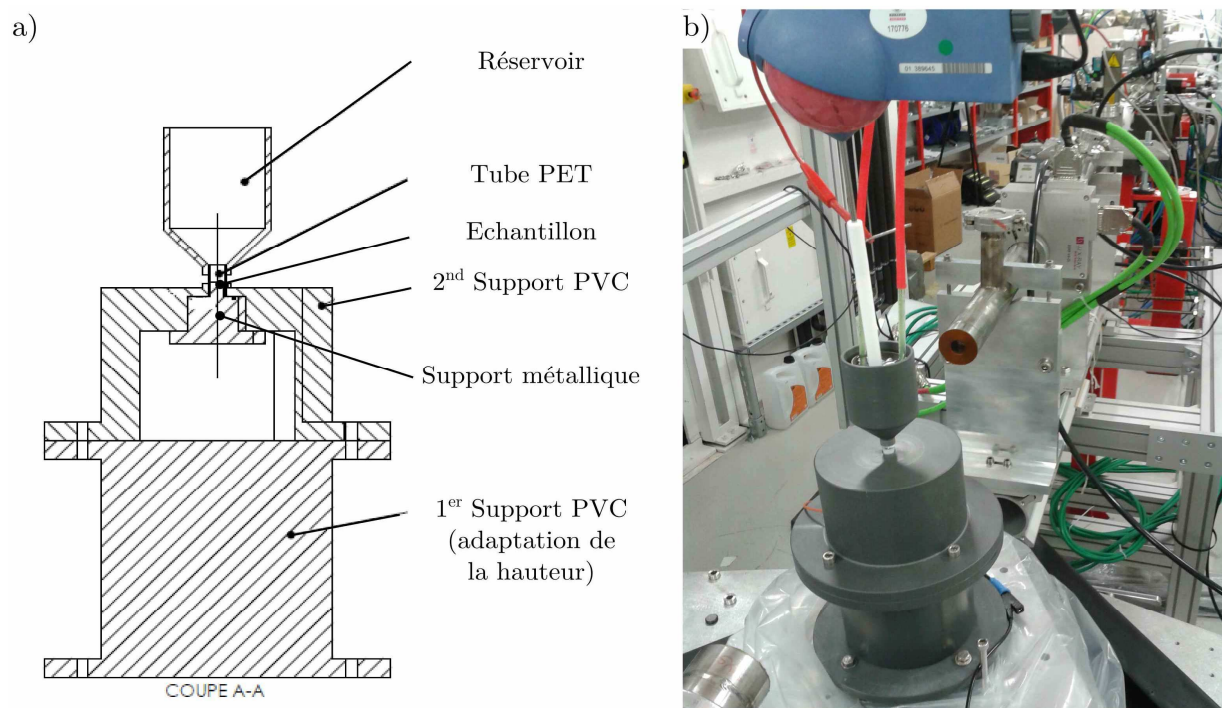


Figure 54 : Cellule électrochimique adaptée aux mesures GISAXS, a) schéma technique, b) photographie de la cellule sur la ligne SIXS.

Ainsi, j'ai dessiné la nouvelle cellule dont les plans et la photographie sont présentés sur la Figure 54. Elle est constituée d'un réservoir supérieur dans lequel sont placés l'électrolyte, le système d'agitation, de refroidissement et la contre-électrode. Ce réservoir est en forme conique à sa base afin d'éviter la coupure du faisceau incident. De plus la base du réservoir, c'est-à-dire la partie autour de l'échantillon, est constituée d'un tube de PET (polyéthylène téréphtalate) de 8,7 mm de diamètre intérieur et dont les parois mesurent environ 1 mm d'épaisseur. Le matériau PET a spécifiquement été retenu du fait de sa faible absorption des rayons X et de sa bonne tenue mécanique.

Grace à ce design, l'épaisseur d'eau traversée est très faible, et l'absorption du faisceau de rayons X sera donc d'autant diminuée. Nous montrons sur la Figure 55, l'estimation de la transmission des rayons X à travers 8,7 mm d'eau en fonction de l'énergie. Nous pouvons observer que le choix de l'énergie du faisceau à environ 19 keV permet une transmission théorique acceptable de 50%.

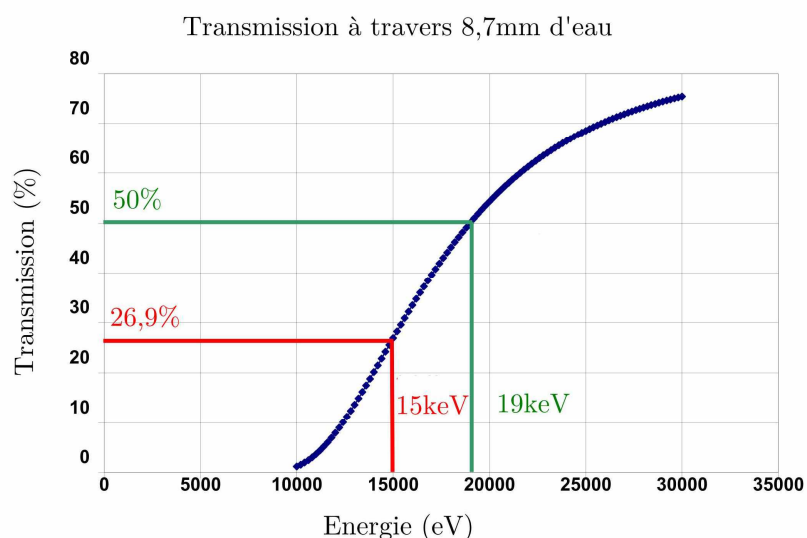


Figure 55 : Courbe de la transmission du faisceau de rayon X à travers 8,7mm d'eau en fonction de l'énergie du faisceau.

L'échantillon est placé sur un support métallique en acier sur lequel sont pris les contacts électriques. L'échantillon est collé à l'indium (il est liquéfié facilement sur une plaque chauffante en raison de sa faible température de fusion $T_f=156^{\circ}\text{C}$). Après refroidissement, l'échantillon reste donc soudé sur ce support afin d'assurer un bon contact électrique. De plus, afin d'éviter les réactions électrochimiques d'oxydation du support métallique, nous déposons une pâte de type « joint de silicone » sur ce support et autour de l'échantillon. Ainsi, toute la surface de l'échantillon sera accessible par le faisceau de rayons X en incidence rasante et la quantité de matériaux à traverser par le faisceau est minimisée. Le support métallique s'emboîte sur un support PVC plus large, et le réservoir s'ajuste sur ces deux pièces. L'étanchéité entre les pièces est assurée par des joints circulaires standards et la pâte de type « joint de silicone ».

La cellule a été testée pour l'anodisation et validée (les couches poreuses obtenues dans cette cellule sont similaires à celles obtenues avec la cellule standard). La cellule a été

vérifiée également sur la ligne SIXS dans des conditions de fonctionnement, l'absorption du faisceau incident est acceptable. Le nouveau design de la cellule est donc validé.

4.2 Mesures ex situ

Nous avons présenté les conditions dans lesquelles nous avons réalisé les mesures GISAXS et justifié des choix du montage expérimental. Les équipements mis à notre disposition étant performant, il a été possible d'effectuer de nombreuses mesures sur divers types d'échantillons. Dans un premier temps les mesures sont faites en *ex situ*, c'est-à-dire sur des échantillons déjà anodisés. Les objectifs sont l'étude et la comparaison des techniques de simple et double anodisation avec la technique de pré-texturisation par nano-impression présentée au chapitre 2 et 3. Nous nous intéressons également à l'étude de la diffusion selon l'angle μ de l'échantillon.

4.2.1 Comparaison entre les différents types d'anodisation

Dans un premier temps nous désirons observer les différences entre les techniques de simple anodisation, de double anodisation et d'anodisation après nano-impression. Une gamme d'échantillons représentative a donc été effectuée dans cette optique : les échantillons sont issus des trois techniques de fabrication présentées ci-dessus, et anodisé à des tensions de 30 V, 40 V, 60 V et 100 V avec l'acide oxalique et phosphorique. Certains échantillons ont été agrandis et d'autres n'ont pas eu cette étape.

Chaque échantillon a été mesuré au rayonnement synchrotron SOLEIL sur la ligne SIXS. Nous présentons les échantillons de simple, double et pré-texturisation obtenus à une tension de 40 V sur la Figure 56. Les images MEB sont présentées respectivement de a) à c) et leurs images GISAXS correspondantes de d) à f).

Les images GISAXS ont été traitées grâce au logiciel *ImageJ* pour permettre une bonne visualisation (couleur, échelle logarithme, etc.), de plus les échelles ont été calibrées en q_y et q_z , grâce aux formules énoncées dans le paragraphe 4.1.2 (reliant q aux nombres de pixels). L'origine de l'axe q_z a été posé arbitrairement (l'horizon de l'échantillon n'est pas visible sur ces images) et celle de l'axe q_y , au milieu des deux tiges de diffusions (ce qui correspond quasiment au milieu du *beam-stop*).

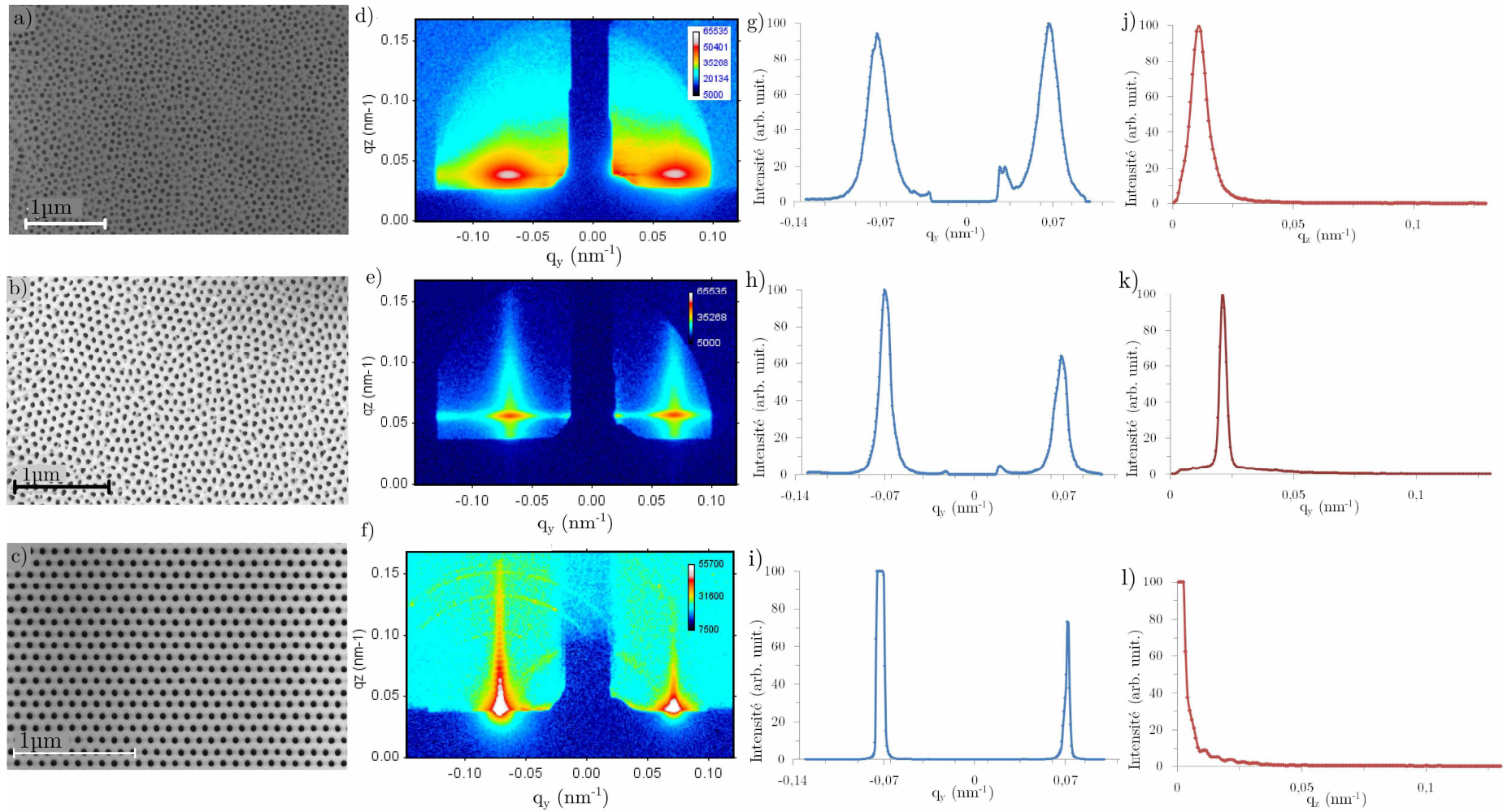


Figure 56 : Image MEB, obtenues sur des échantillons anodisés à 40 V avec l'acide oxalique 3 wt%, a) issu d'une simple anodisation, b) issu d'une double anodisation, c) issus d'une nano-impression de période 100 nm. d) à f) images GISAXS correspondantes (échelle d'intensité ou de nombre de coups logarithmique), de g) à i) coupes selon q_y , non logarithmique, et j) à l) coupes selon q_z , non logarithmique.

Distance entre les tiges de diffusion :

Sur chacune de ces images GISAXS, nous observons une tige ou une tache de part et d'autre du *beam-stop*. Ceci est visible également sur les graphes g) à i) de la Figure 56 (coupes selon q_y). Nous pouvons observer que le centre de chaque tige se trouve à une position q_y quasiment constante : $q_y = 0,0700 \text{ nm}^{-1}$ pour la simple anodisation, $0,0725 \text{ nm}^{-1}$ pour la double anodisation, et $0,0717 \text{ nm}^{-1}$ pour la pré-texturisation. Ces valeurs de q_y correspondent à des distances de l'espace réel de 89,8 nm, 86,7 nm et 87,6 nm selon l'équation (19) présentée au paragraphe 4.1.1. Ces distances sont à relier à la distance moyenne entre les rangées des objets qui diffusent. Dans notre cas, comme il s'agit de réseaux hexagonaux de pores, la distance inter-rangée ne correspond donc pas directement à la distance moyenne entre les objets. En effet, comme présenté sur la Figure 57, cette distance inter-rangée (ou inter-plan) d_{100} , correspond à :

$$d_{100} = \frac{a\sqrt{3}}{2} \quad (26).$$

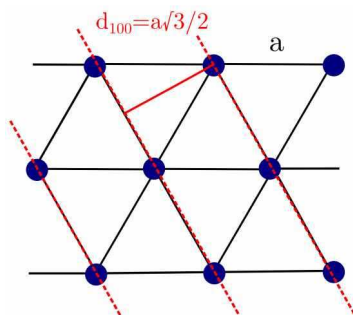


Figure 57 : Schéma de la correspondance distance inter-plan de diffusion, et distance inter-objet.

Nous obtenons donc une distance moyenne entre les pores de 103,7 nm pour la simple anodisation, 100 nm pour la double anodisation et 101,1 nm pour l'anodisation avec pré-texturisation. Grâce à ces mesures GISAXS nous confirmons donc que la tension d'anodisation détermine la distance moyenne entre les objets que ce soit pour une simple, une double anodisation, ou une pré-texturisation. De plus, au contraire des mesures effectuées par MEB, ces valeurs ont été mesurées sur une surface d'alumine très grande. Enfin, les résultats sont cohérents avec les résultats trouvés précédemment (annexe A) et la littérature, qui annonce une distance de 100 nm pour une tension de 40 V.

Forme des tiges de diffusion :

Sur les images GISAXS de la Figure 56, nous observons des différences notables sur la forme des tiges de diffusion. Avec l'alumine issue de simple anodisation, les tiges (ou les taches) sont très larges et peu intenses, la forme globale est circulaire. Ceci est confirmé par le graphe de la coupe selon q_z de la tige gauche, présenté sur la Figure 56 j), et la coupe selon q_y présentée en g). Cette forme est caractéristique d'un réseau d'objets dont les distances inter-objet varient autour d'une valeur, mais dont l'organisation est presque inexistante. L'image GISAXS de cet échantillon correspond donc à l'image d'un réseau sans organisation mais dont la distance entre les objets varie autour d'une moyenne (ici 103,7 nm).

Les tiges de diffusion de la figure GISAXS de la double anodisation sont moins larges que ceux de la simple anodisation (dans l'axe q_y). Ils sont plus intenses et forment une croix,

comme le montrent la coupe selon q_z présentée sur la Figure 56 k) et celle selon q_y en h). Ceci signifie que les distances entre les objets dans le plan sont relativement homogènes. Nous pouvons donc en conclure qu'une certaine organisation existe. Cependant les tiges ne sont pas « ponctuelles » selon q_y et l'intensité selon q_z décroît rapidement, cette organisation n'est donc pas conservée sur une longue distance. Cette fois encore, les observations de la figure GISAXS sont en adéquation avec les observations locales effectuées au MEB.

Enfin, les tiges de diffusion de la figure GISAXS de l'alumine pré-texturée sont extrêmement intenses. Elles sont très étroites selon l'axe q_y comme nous pouvons le voir sur la Figure 56 i). Nous pouvons en conclure que les distances entre les objets sont donc particulièrement homogènes. L'intensité selon q_z diminue lentement comme la coupe présentée sur la Figure 56 l) le montre. La forme de la tige de diffusion qui s'apparente à une tige de Dirac et son intensité traduit une haute organisation des objets sur le substrat. Nous avons donc prouvé, grâce à ces mesures GISAXS, que l'ordre de la pré-texturation est parfait sur toute la surface de l'échantillon mesuré (ici 0,5 cm de côté). Compte tenu de la perfection du réseau nous pourrions observer plusieurs ordres pour ces tiges (c'est-à-dire ces mêmes tiges répétées tous les $0,0717 \text{ nm}^{-1}$). Ces tiges existent très probablement, mais elles sont coupées par le tube entre les deux pièces de la ligne SIXS (cf. paragraphe 4.1.2)

De plus sur la coupe selon q_z de la tige gauche (Figure 56 l), nous pouvons observer des oscillations d'intensité, (oscillations également observables directement sur la figure de diffusion). Ces franges d'oscillations sont dans la direction q_z , elles traduisent donc une caractéristique de l'alumine hors plan de l'échantillon. Ces franges sont appelées franges de Kiessig. Elles indiquent l'épaisseur des objets qui diffusent si toutefois les objets sont suffisamment homogènes (interfaces planes et nettes). Nous confirmons donc que l'échantillon est très homogène selon l'axe z également.

Afin de mieux distinguer ces oscillations, la même coupe est représentée en échelle logarithmique sur la Figure 58. Ces oscillations sont très régulières et visibles sur la totalité de la tige. De manière similaire aux calculs de distance inter-tige réalisés selon l'axe q_y , nous pouvons directement utiliser l'équation liant l'espace interfrange Δq_z , et la hauteur des pores, h :

$$h = \frac{2\pi}{\Delta q_z} \quad (27)$$

Les franges de Kiessig mesurent ici en moyenne $\Delta q_z = 0,004075 \pm 5.10^{-4} \text{ nm}^{-1}$ ce qui équivaut selon l'équation (27) à $\Delta d_z = 1542,0 \pm 160 \text{ nm}$. Dans notre cas, il s'agit donc de la hauteur moyenne sur tout l'échantillon des pores qui mesure selon ces calculs 1542 nm, ce qui est proche de la valeur mesurée localement au MEB de 1620 nm.

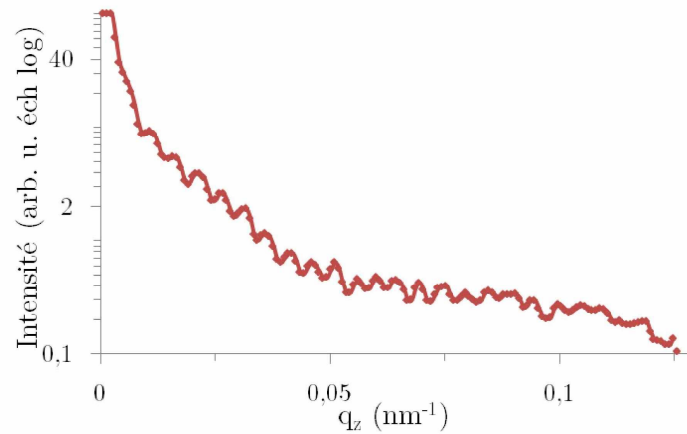


Figure 58 : coupe selon q_z de la tige de diffusion de l'alumine pré-texturisée en échelle logarithmique.

Comparaisons générales :

L'ensemble des images, des coupes (selon q_z et q_y) et mesures présentées ci-dessus pour le cas de l'anodisation à 40 V, ont été réalisées également pour d'autres tensions. Ainsi, nous obtenons des données sur de nombreux échantillons. Nous présentons un résumé des résultats sur le Tableau 13. Nous présentons notamment les caractéristiques de la formation de chaque échantillon avec le type d'anodisation, l'acide, la tension, l'agrandissement, les valeurs de période des réseaux et de diamètre des pores mesurés avec le MEB, et enfin les mesures GISAXS avec la distance entre les tiges de diffusion avec leur équivalent en distance moyenne entre les pores, la largeur à mi-hauteur des tiges selon l'axe q_y , leur équivalent en distance réelle et l'aspect général de la forme des tiges (à titre qualitatif).

Sur ces 10 échantillons, nous observons une bonne adéquation entre les distances moyennes entre les pores mesurées par le GISAXS avec celles mesurées par le MEB. Il semble n'y avoir qu'une seule surévaluation dans les mesures pour la tension de 100 V de simple et double anodisation (251 et 254 nm pour les mesures MEB contre 267 et 265 nm pour les mesures GISAXS). Ce qui signifie que nos mesures MEB locale ne sont certainement pas tout à fait justes à ces valeurs de tension.

Ces mesures nous permettent également de comparer plus en détail les échantillons issus des différents types d'anodisation. Nous pouvons observer que les tiges de diffusion des simples anodisations ont les largeurs à mi-hauteurs selon q_y les plus grandes, et donc des distances équivalentes faibles (environ 350 nm). Nous ne pouvons pas affirmer que les distances équivalentes présentées ici correspondent directement aux longueurs de cohérence de diffusion entre les pores, mais nous pouvons établir un parallèle entre ces valeurs. Plus elles sont basses, plus la longueur de cohérence est faible également.

Les tiges de diffusion des doubles anodisations ont des largeurs à mi-hauteur selon q_y deux fois plus faible que pour les simples anodisations, donc les distances équivalentes d'autant plus grandes, environ 680 nm. Les largeurs à mi-hauteur selon q_z sont les plus faibles. Une fois encore cette valeur est très certainement liée à la taille des domaines à l'intérieur desquels les pores sont organisés en hexagone.

Type d'anodisation	Acide utilisé	Tension (V)	Ouverture des pores (min)	Mesures MEB		Mesures GISAXS					
				Période (nm)	Diamètre pores (nm)	Distance entre les tiges de diffusions		Période du réseau correspondante	Largeur des tiges à mi-hauteur		Aspect des tiges
						q_y (nm ⁻¹)	d (nm)	d (nm)	Δq_y (pm ⁻¹)	Δd_y (nm)	
Simple	Oxalique (3%)	40V	0 min	102,1	9,5	0,070	90,3	104,3	18	348	Large / circulaire
			12min	101,5	53,8	0,070	89,8	103,6	18	348	Large / peu intense
		60V	15min	136,0	68,0	0,051	124,0	143,1	16	393	Large / circulaire
	Ortho-phosphorique (3%)	100V	6min	251,4	96,0	0,027	231,4	267,2	16,9	372	Légère forme de croix/ peu intense
Double	Oxalique (3%)	30V	6min	84,5	40,3	0,088	71,1	82,1	10,1	622	Croix / moyennement large
		40V	9min	98,0	53,0	0,073	86,7	100,1	9,2	681	Croix / peu intense
		60V	11min	142,1	66,0	0,049	128,1	147,9	9,8	641	Croix intense
	Ortho-phosphorique (3%)	100V	0min	254,0	148,5	0,0275	229,0	264,8	8,05	780	Croix / moyennement large
Nano-Imprint	Oxalique (3%)	40V	0min	100,0	30,5	0,072	87,6	101,2	2,09	3006	Tiges intenses
	Ortho-phosphorique (3%)	100V	0min	250,0	115,0	0,029	216,7	250,2	3,35	2793	Tiges intenses

Tableau 13 : Récapitulation des mesures Ex Situ réalisées aux synchrotrons, avec les caractéristiques de fabrication des échantillons, les mesures MEB sur ces échantillons et les mesures GISAXS.

Les échantillons issus de la nano-impression, ont les largeurs selon q_y les plus faibles. Les valeurs sont 3 fois plus basses que pour les doubles anodisations, elles correspondent à des distances de 3 μm environ. Cette valeur, contrairement aux précédentes, semble incohérente avec les images MEB où l'on voit bien que les domaines sont bien plus grands que 3 μm . Elle ne correspond peut être pas à la taille des domaines mais à la résolution du dispositif expérimental par exemple. Quoiqu'il en soit, la finesse de ces tiges est la preuve expérimentale d'une organisation exceptionnelle à très grande distance.

4.2.2 Mesures en μ

Afin de vérifier si les échantillons présentés au paragraphe précédent possèdent des directions privilégiées, c'est-à-dire des directions où les rangées d'objets diffusent différemment, nous avons effectué les images GISAXS des échantillons en modifiant l'angle de l'échantillon, μ . Les images ont été effectuées tous les $0,1^\circ$ ou tous les 1° entre 0 et 120° .

En ce qui concerne les échantillons issus des simples et doubles anodisations, nous n'avons observé aucune différence dans les tiges (ou tache) de diffusion, et les images GISAXS sont toutes conformes à la Figure 56. La diffusion est donc invariable selon la direction μ , cela signifie que :

- soit il n'existe aucune organisation, comme c'est certainement le cas de la simple anodisation,
- soit il existe une organisation mais celle-ci est morcelée en petites zones et ces zones n'ont aucun lien entre elles, comme c'est le cas de la double anodisation.

Nous avons donc prouvé ici que la double anodisation n'avait pas de direction préférentielle pour l'orientation de ses zones d'organisation hexagonales.

En revanche, l'échantillon pré-texturé possède une diffusion qui dépend très fortement de l'angle de l'incidence μ . Si pour la plus-part des angles, nous n'observons aucune tige de diffusion, pour certains angles bien déterminés, nous pouvons observer 2, 4, 6 ou même 8 tiges de diffusion de part et d'autre du *beam-stop*. Les valeurs des q_y des tiges varient donc selon les angles μ . Nous présentons sur la Figure 59 quatre exemples de diffusions différentes provenant d'un même échantillon nano-imprimé avec le moule n° 7.2.a (de période 250 nm) et anodisé dans l'acide phosphorique à 100 V. Ces 4 diffusions ont été réalisées aux angles d'incidence $\mu = 0^\circ$ pour celle présentant 7 tiges en a), à 30° pour celle montrant 4 tiges, en b), à 18.5° pour celle présentant 2 tiges en c), et enfin à 13° pour l'image présentée en d).

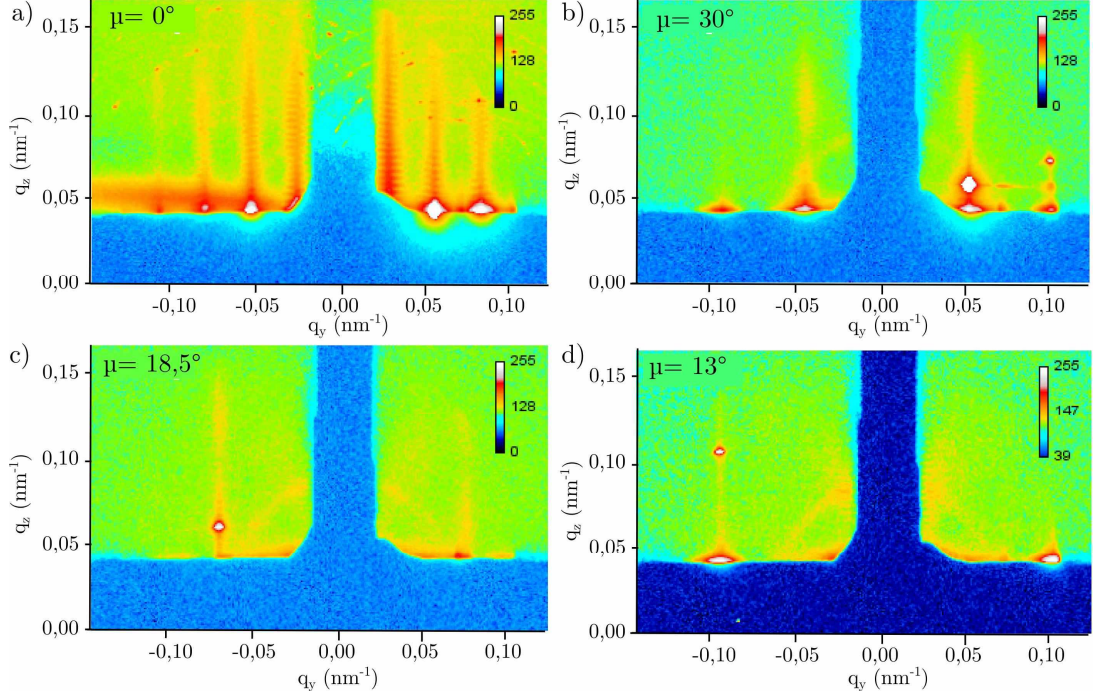


Figure 59 : Figures de diffusion d'un échantillon imprimé avec le moule n ° 7.2.a (période 250 nm) et anodisé à 100 V, pour des angles μ de a) 0 °, b) de 30 °, c) 18,5 ° et d) 13 ° avec des échelles d'intensité logarithmique.

L'organisation du réseau hexagonal est d'une telle qualité que nous observons en réalité les diffusions successives des différents alignements des pores (et donc des différentes distances entre les rangées de pores) que l'on peut trouver dans un système hexagonal. Nous pouvons repérer ces différents alignements grâce aux indices de Miller, qui donne la direction du vecteur perpendiculaire aux plans qui diffractent (ou diffuse ici), les plans réticulaires. Les indices de Miller ($h \ k \ l$) sont définis dans l'espace du réseau, ici un réseau hexagonal. La théorie nous permet de calculer directement la distance entre les plans réticulaires selon ces indices et la période du réseau :

$$d_{hkl} = \frac{a\sqrt{3}}{\sqrt{(h^2 + hk + k^2)4 + l^2 \frac{a^2}{c^2}}} \quad (28)$$

Dans notre cas, le réseau est en 2 dimensions, le paramètre l est donc toujours égal à 0. Grâce à ce système, nous pouvons donc indexer les diffusions et calculer leurs distances équivalentes. En effet, la diffusion présentée sur la Figure 59 a) correspond à la diffusion des rangée de pores les plus nombreux et les plus éloigné, c'est-à-dire celle des plans (1 0 0). Nous retrouvons donc bien à partir de l'équation (28), le résultat pour les plans (1 0 0) qui et l'équation (26). Grâce à cette équation, nous pouvons également observer qu'il existe également un certain nombre de diffusions de plan qui sont équivalentes, ainsi les plans d'indice (1 2 0) et (2 1 0), aurons la même distance inter plan présentée sur l'équation (29). Ces alignements se retrouvent donc pour deux angles (dans ce cas à 20 ° et 40 °).

$$d_{pp3} = \frac{a\sqrt{3}}{\sqrt{28}} \quad (29)$$

Nous présentons dans le Tableau 14 quelques exemples de distances entre les plans réticulaires selon la période du réseau.

	(1 0 0)	(1 1 0)	(1 2 0) ou (2 1 0)	(1 3 0) ou (3 1 0)	(1 4 0) ou (4 1 0)	(1 5 0) ou (5 1 0)
d_{hkl}	$\frac{a\sqrt{3}}{2}$	$\frac{a}{2}$	$\frac{a\sqrt{3}}{\sqrt{28}}$	$\frac{a\sqrt{3}}{\sqrt{52}}$	$\frac{a\sqrt{3}}{2\sqrt{21}}$	$\frac{a\sqrt{3}}{2\sqrt{31}}$

Tableau 14 : Equivalence distance entre les plans réticulaires en fonction de la période du réseau.

Les schémas des diffusions des 6 premiers types de plans et leurs directions, sont présentés sur la Figure 60 a). Les distances théoriques entre ces plans sont exprimées en fonction de la période a du réseau.

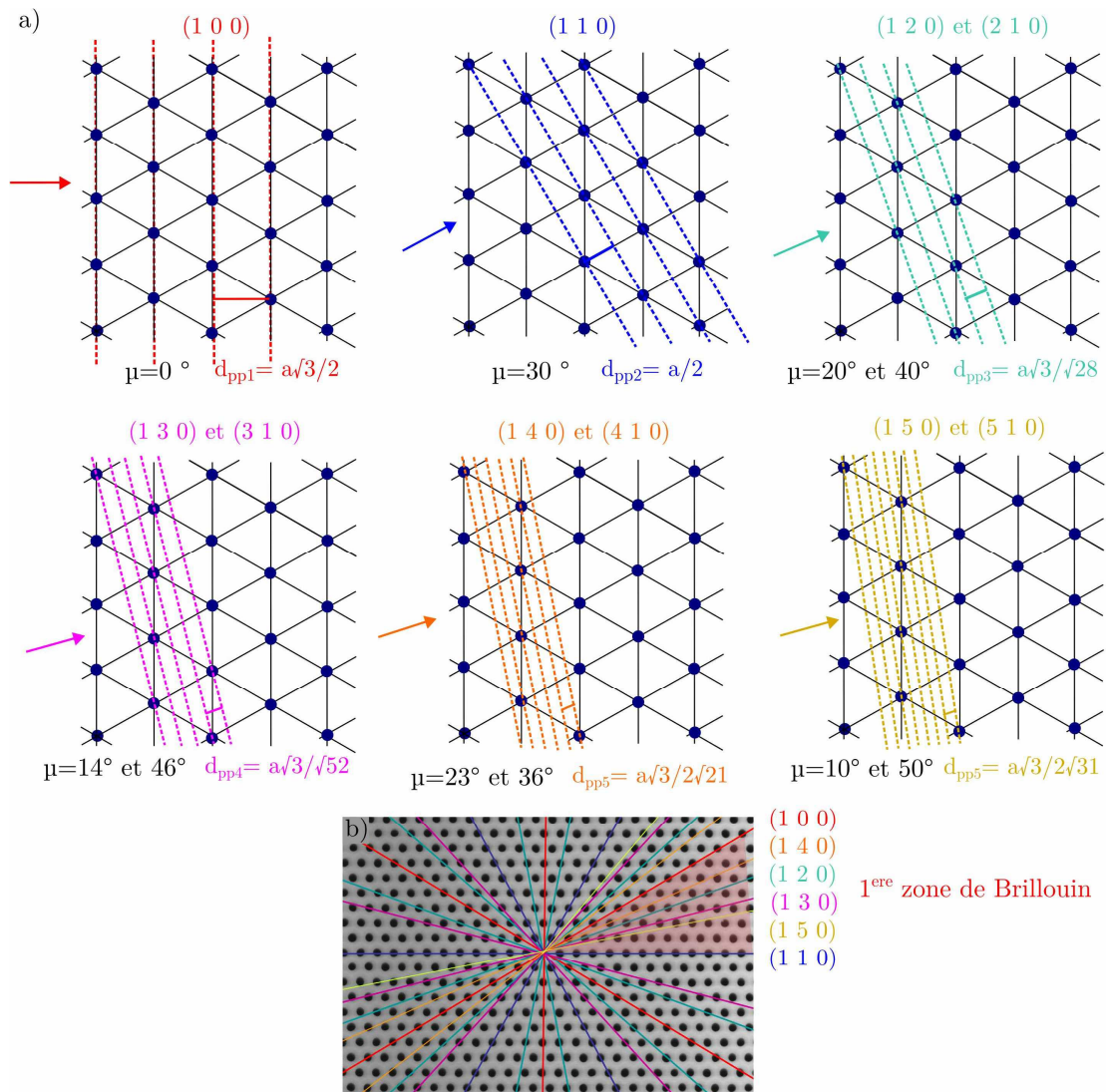


Figure 60 : Schéma récapitulatif des diffusions des plans d'un système hexagonal parfait, direction (angle) et distance inter plans (par rapport à la période a du réseau).

Pour les plans (1 0 0) et (1 1 0), ces directions se retrouvent tous les 60 ° comme cela est présenté sur la Figure 60 b). Cependant pour la majorité des diffusions, les directions se

retrouvent alternativement tous les 20 et 40 °, ou tous les 30 °. De ce fait, entre 0 et 30 °, nous pouvons observer tous les types de diffusions existantes, avec aux extrémités (0 et 30 °), la diffusion du (1 0 0) et celle du (1 1 0). Cette zone schématisée dans l'espace réel sur la Figure 60 b) en rouge, est appelée la première zone de Brillouin. C'est la zone la plus petite du réseau réciproque qui permet la caractérisation de l'ensemble de la structure.

Afin de caractériser plus en détail les structures, nous avons donc relevé toutes les diffusions existantes, avec leurs directions μ et les distances q_y inter-tige (ou leurs équivalents en distance réel). Ces mesures ont été effectuées sur les échantillons nano-imprimés de période 100 nm et 250 nm, mais également sur un échantillon anodisé à 60 V avec l'acide oxalique dans des conditions d'augmentation de densité par 3, (décrites au chapitre 3) d'un réseau de période 248 nm. Ces valeurs sont présentées sur le Tableau 15, et sont comparées à la théorie présentée ci-dessus.

	a=100 nm				a=250 nm			Multiplication de période		
	Théorie	Théorie	Mesures		Théorie	Mesures		Théorie	Mesure	
	Direc- tion (°)	d_{hkl} (nm)	Direc- tion (°)	Δd_y (nm)	d_{hkl} (nm)	Direc- tion (°)	Δd_y (nm)	d_{hkl} (nm)	Direc- tion (°)	Δd_y (nm)
(1 0 0)	0	86,6	0	90	216,5	0	213	172,5	0	208,3
(1 5 0)	10	15,6			38,9	10	90,5	31	9,75	90,3
(1 3 0)	14	24	14	220	60	13	63	47,8	12,5	56,3
(1 2 0)	20	32,7	19	66	81,8	18,5	84	65,2	17,25	75,7
(1 4 0)	23	18,9	23	63	47,2	22,5	52	37,6	20,75	87,1
(1 1 0)	30	50	30	52,7	125	30	130	99,6	27	116,1

Tableau 15 : Relevé des diffusions existantes pour un échantillon nano-imprimé de 100 nm, de 250 nm et pour une multiplication de période (à partir d'un réseau de 248 nm). Comparaison des angles μ théoriques et relevés et les distances inter-tiges (en nm).

Nous pouvons observer que les 6 premières diffusions sont identifiables pour chaque échantillon (à l'exception de la (1 5 0) pour l'échantillon imprimé de période 100 nm), ce qui confirme la qualité du réseau hexagonal. De plus, les angles théoriques et mesurés sont en bonne adéquation pour les trois échantillons, à l'exception de quelques écarts de 3 degrés maximum (pour l'échantillon imprimé à 250 nm et celui de multiplication de période). Ces écarts ne sont pas des erreurs de mesure, ils sont dus à la déformation du moule de nano-impression initial. Les angles sont donc en parfait accord avec la théorie, et quasiment tous identifiés.

En ce qui concerne les mesures des distances inter-tiges, les équivalences ne sont pas toutes avérées. Les valeurs des distances inter-tiges des directions (1 0 0), (1 1 0) et (1 2 0) sont généralement équivalentes à la théorie : elles sont directement égales (à quelques nanomètres près, comme pour l'échantillon de 250 nm). Seule la valeur mesurée du plan (1 2 0) de l'échantillon de période 100 nm est 2 fois plus grande que la distance théorique. Pour les autres plans, les équivalences ne sont pas toujours établies, et certaines valeurs mesurées

semblent être des multiples de la valeur théorique. Une explication plausible pour ces écarts, est que ces plans sont tellement rapprochés dans l'espace réel et tellement peu peuplés (nombre de pores) que l'on observe en réalité la diffusion d'un plan sur deux ou sur trois.

Enfin, pour l'échantillon de multiplication de période, les distances ne correspondent pas à la théorie d'un échantillon dont la période a été divisée, mais au simple échantillon imprimé sans multiplication de période. En effet, les valeurs sont presque égales à celles de l'échantillon de période 250 nm. Les mesures MEB de ce même échantillon, en revanche montrent bien que la multiplication de période a eu lieu. Nous proposons plusieurs hypothèses pour expliquer ce phénomène que nous n'avons pas pu prouver complètement ou écarter :

- prédominance de la diffusion de la structure imprimée. Les écarts dans les diamètres des pores sont trop importants. La structure agirait donc simplement comme une assemblée de pores imprimés (grands diamètres).
- superposition des dessins de diffusion, les deux structures constituées des pores imprimés et des pores induits séparément, diffuseraient distinctement chacune. Comme elles sont définies par les mêmes distances inter-pores, la diffusion de chacune serait similaire, et donc superposée.

Nous avons ainsi pu caractériser complètement les échantillons avec des mesures effectuées sur de larges distances au contraire des mesures MEB qui ne concernent que des zones locales. Ces mesures nous permettront de mieux connaître également les échantillons qui seront mesurés *in situ* ensuite.

4.3 Mesures In situ

Nous avons pu caractériser en détail des échantillons d'alumine grâce aux mesures GISAXS réalisées en *ex Situ*. Nous avons pu identifier et analyser les différences et ressemblances, notamment entre les diverses techniques de fabrication ou le type d'objets alumine/fils. Le second objectif de cette étude sous rayonnement X, est de suivre directement la formation de l'alumine afin de mieux appréhender les mécanismes et les premiers instants de formation des pores.

4.3.1 Présentation des expériences

Grâce à la cellule électrochimique réalisée pour cette expérience, nous pouvons anodiser des échantillons et en même temps réaliser des images de diffusion, afin de suivre la formation du matériau. La cellule a été validée pour l'anodisation et est parfaitement adaptée à la manipulation. En revanche, la caméra CCD nécessite environ 4 s par image pour le transfert des données. Pour des échantillons dont l'anodisation est lente (typiquement avec l'acide orthophosphorique), ce délai n'empêchera pas l'observation des premiers instants. En revanche avec l'acide oxalique, ce délai représente 1% de l'anodisation, il semble donc trop long pour l'observation des premiers instants de l'anodisation. De ce fait, nous avons donc diminué la cinétique des réactions avec l'acide oxalique, en diminuant la température d'anodisation à environ 5 °C. A cette température, la cinétique est suffisamment lente pour l'observation des premiers instants.

Le suivi *in situ* de l'anodisation par GISAXS a ainsi été réalisé sur 7 échantillons. De la même manière que pour l'étude *ex situ*, nous varions la technique d'anodisation (simple,

double, nano-impression), la tension (entre 30 et 90 V) et l'électrolyte (oxalique ou phosphorique). Dans un souci de concision, nous ne présenterons que quelques exemples ici, un de simple anodisation, trois de double, un de nano-impression. La multiplication de période, n'ayant pas été observée, ne sera pas présentée ici.

Pour chacun des échantillons mesurés, nous avons réalisé un film présentant la succession des images GISAXS. Ces images ont été traitées (coupe, ajustement du contraste, échelle, etc.) en lot grâce au logiciel ImageJ et à l'utilisation de macros (en annexe B).

4.3.2 Simple anodisation

Dans un premier temps, nous avons étudié la simple anodisation. Un échantillon d'aluminium de 10 μm d'épaisseur est anodisé dans la cellule électrochimique décrite au paragraphe 4.1.3, dans l'acide phosphorique à 3 wt% sous une tension de 90 V. Puisque l'anodisation dans ces conditions est lente (cf. annexe A), l'anodisation a lieu à une température de 15 °C. Dès le début de l'anodisation, nous réalisons des images GISAXS avec la caméra CCD toutes les 5,22 s. Ainsi, nous obtenons une série d'images à différents instants de l'anodisation. Nous présentons sur la Figure 61 quatre images représentatives de l'évolution observée dans le temps, (la première est réalisée à 0 s, puis à 502 s, à 1046 s et à 4000 s). Nous présentons plus d'images dans l'annexe C.

Les variations dans le temps sont très visibles. En effet, pendant les premiers instants de l'anodisation, $t < 200$ s, nous n'observons pas de tiges de diffusion, comme nous pouvons voir sur l'image à $t = 0$ s de la Figure 61 a). Entre 200 s et 5000 s, les larges tiges de diffusion apparaissent progressivement au pied du *beam-stop*, comme les images b), c) et d) de la Figure 61 l'illustrent. Les tiges de part et d'autre du *beam-stop* s'intensifient au fil du temps, et après environs 5000 s, la caméra sature en intensité, et l'évolution n'est plus significative.

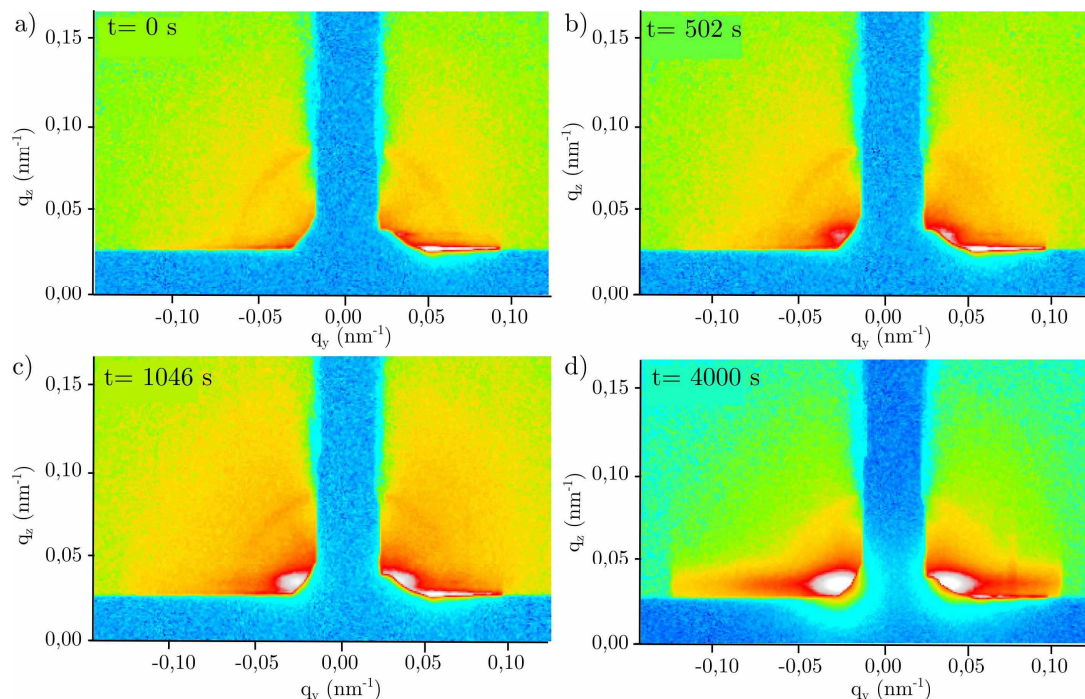


Figure 61 : Image GISAXS pendant l'anodisation simple d'un échantillon, tension 90 V, acide phosphorique 3 wt% à a) 0 s, b) 502 s, c) 1046 s et d) 4000 s.

Nous voyons donc grâce à ces images l'apparition de larges taches de diffusion au pied du beam stop, que nous pouvons directement relier à la diffusion des pores dans l'alumine. Nous avons donc observé la formation du matériau grâce à la technique du GISAXS. Afin de quantifier l'évolution, nous mesurons l'intensité de la tige gauche des images GISAXS (nombre de coups), et lorsque c'est possible nous mesurons la largeur à mi-hauteur de ces tiges. Les valeurs sont présentées sur le graphe a) de la Figure 62. Sur le graphe b) de cette image, nous présentons une courbe $i(t)$ de l'anodisation d'un échantillon dans les conditions similaires à celle de l'échantillon mesuré par GISAXS afin de visualiser les différents stades.

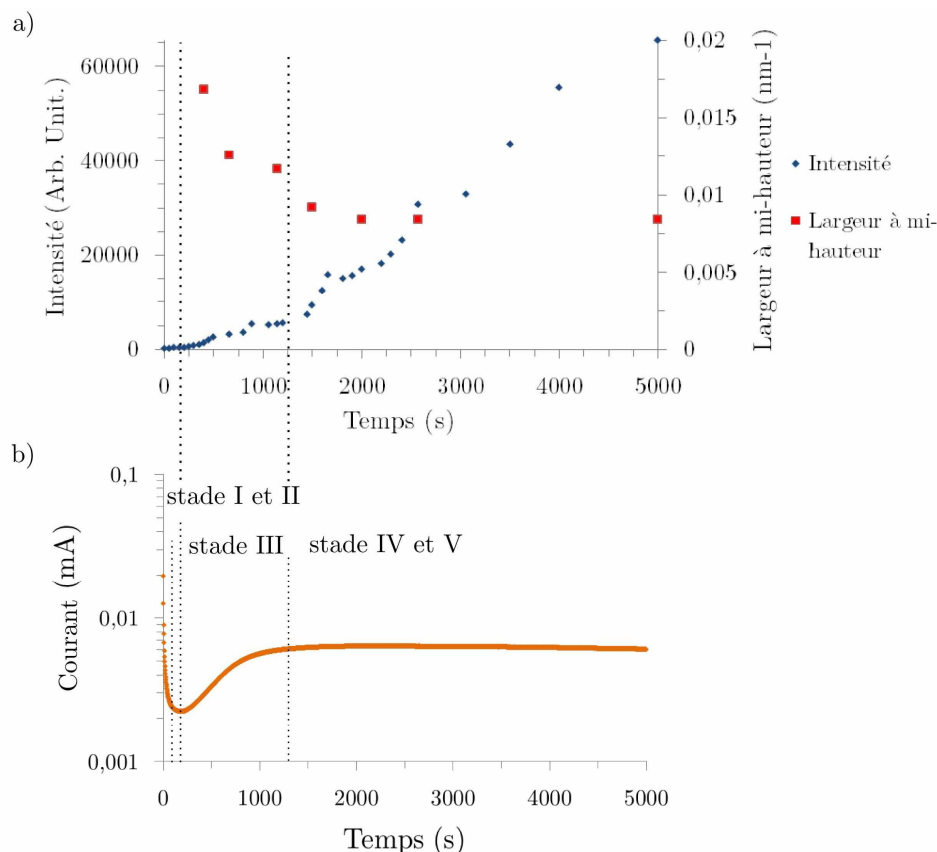


Figure 62 : a) Evolution de l'intensité (nombre de coups) et de sa largeur à mi-hauteur (selon q_y) du tige gauche en fonction du temps de l'anodisation (s) d'un échantillon (simple anodisation, acide phosphorique 3 wt%, 90 V). b) Courbe de l'évolution du courant en fonction du temps d'une anodisation à 90 V avec l'acide phosphorique 3 wt% ; les stades II apparaît à $t = 85$ s, le stade III à 180 s et le stade IV à $t = 1300$ s.

Le parallèle entre la courbe d'anodisation et l'évolution de l'intensité (nombre de coups) est très instructifs. En effet aux premiers instants, l'apparition de la tige de diffusion (c'est-à-dire lorsque son intensité augmente) semble coïncider parfaitement avec le début de la remontée du courant mesuré pendant l'anodisation ($t \approx 200$ s). Cette remontée correspond au passage du stade II au stade III de l'anodisation qui marque, selon la littérature présentée au paragraphe 1.2.2, l'apparition des embryons de pores. Nous confirmons donc ce qui avait été avancé dans la littérature (et observé par image MEB après avoir arrêté l'anodisation) sans jamais avoir été observée avec une telle technique, à savoir : il n'y a pas immédiatement

création de pores pendant les premiers instants de l'anodisation, ceux-ci apparaissent dès la remontée de l'intensité.

Pendant le reste de l'anodisation, l'intensité (nombre de coup) augmente progressivement. Cette augmentation est certainement simplement due à l'augmentation progressive de la quantité de matière qui diffuse. En effet, les pores grandissent et donc la quantité de matière qui diffuse également. Ceci signifierait qu'en observant cette croissance, nous observons en réalité l'augmentation de l'épaisseur de l'alumine poreuse.

En outre à l'apparition des tiges ($t \approx 200$ s) leur largeur à mi-hauteur est maximale traduisant un désordre important dans le plan de l'échantillon. Ensuite celle-ci décroît asymptotiquement pendant les 1300 premières secondes jusqu'à une valeur constante d'environ 8 pm^{-1} (équivalant à 785 nm). Le désordre dans les distances inter-objet est donc plus grand au début de l'anodisation qu'à la fin. Nous avons établi une hypothèse pour expliquer cette décroissance asymptotique : nous observons l'équilibre de croissance/dissolution de l'anodisation. En effet, cette décroissance semble approximativement coïncider avec l'apparition du plateau de la courbe $i(t)$, à 1300 s, c'est-à-dire le stade IV de l'anodisation (l'équilibre de croissance/dilution). Avant ce stade IV, les pores ne sont que des embryons de pores, avec des formes peu homogènes. A partir de ce stade IV, les pores prennent leur forme finale cylindrique, et n'évoluent plus que dans leur profondeur sans modification de l'ordre dans le plan. Ceci pourrait donc expliquer la diminution de la largeur à mi-hauteur avant le stade, et l'absence d'évolution ensuite.

En résumé, l'observation de la simple anodisation avec l'acide phosphorique apporte une preuve expérimentale des théories présentées dans la littérature (l'apparition des pores que dans le stade III), et nous informe sur la structure au fil du temps.

4.3.3 Double anodisation

Dans un second temps nous avons étudié la double anodisation. Nous anodisons donc un échantillon d'aluminium de $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur jusqu'à atteindre environ la moitié de l'aluminium, puis nous retirons la première couche d'alumine et nous réalisons la seconde anodisation sous le faisceau. Nous avons réalisé cette opération sur 3 échantillons anodisés sous différentes tensions, 40 V et 60 V avec l'acide oxalique à 3 wt%, et 90 V avec l'acide phosphorique. Comme pour la simple anodisation, nous enregistrons les images GISAXS, tous les 5 s environ, ce qui nous a permis de réaliser un film, dont nous montrons ici que quelques images (plus d'images en annexe C).

Images GISAXS :

Quatre moitiés d'image GISAXS des échantillons anodisés à 40 V et 90 V sont présentées sur la Figure 63. Nous observons différentes étapes pendant les anodisations :

- à $t = 0$ s, nous n'observons aucune tige ou tache (autre que celle due à l'ombre du faisceau transmis), comme montré sur l'image a) de la Figure 63. Malgré la texturisation par l'anodisation précédente, il n'y a aucune diffusion provenant de l'échantillon.
- très rapidement ensuite, nous observons l'apparition de tiges de diffusion le long de la direction q_z , comme les images de la Figure 63 b) le prouvent. Ces tiges provenant nécessairement de la diffusion des pores, nous pouvons dire que la couche poreuse commence donc à se former à cet instant. De plus, l'intensité des tiges de diffusion

augmentent progressivement, et nous observons des franges de Kiessig selon q_z , qui tendent à se rapprocher les unes des autres. Ces franges étant liées à l'épaisseur de la couche, nous pouvons observer ici la croissance de la couche poreuse.

-à $t > 360$ s pour l'acide oxalique et $t > 1900$ s pour l'acide phosphorique, nous observons l'apparition d'une seconde tige (d'intensité faible) de chaque côté du *beam-stop*, cf. images c) de la Figure 63. Ceci peut signifier que l'ordre s'améliore et donc nous observons le second ordre de la diffusion. Une seconde hypothèse est que l'épaisseur d'alumine grandissant, l'intensité des tiges augmente par rapport au bruit de fond. Au moment où l'intensité de ces tiges est plus élevée que le bruit de fond, nous les voyons apparaître. De plus les franges de Kiessig continuent de se rapprocher, les pores poursuivent donc leur croissance.

-au-delà de 1100 s pour l'acide oxalique et 5000 s pour l'acide phosphorique, nous n'observons plus de modifications des images GISAXS. Les franges de Kiessig ne sont plus visibles, elles sont trop rapprochées pour pouvoir les distinguer.

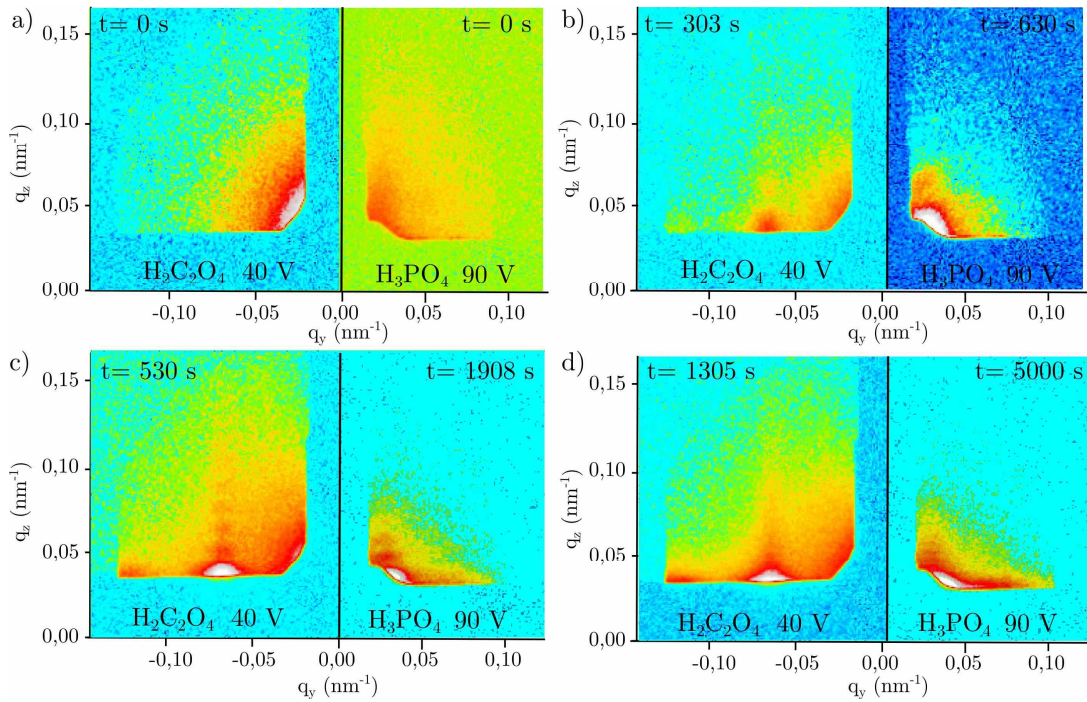


Figure 63 : Image GISAXS pendant la seconde anodisation d'une double anodisation de deux échantillons, l'un à 40 V avec l'acide oxalique 3 wt%, l'autre à 90 V avec l'acide phosphorique 3 wt%, a) à 0 s, b) respectivement à 303 s et 630 s, c) à 530 s et 1908 s et d) à 1305 s et 4000 s.

Evolution de l'intensité des tiges de diffusion :

De la même manière que pour la simple anodisation, nous mesurons l'évolution de l'intensité des tiges de diffusion pour la double anodisation à 40 V, à 60 V et à 90 V. Puisqu'il existe deux tiges de chaque côté du *beam stop*, pour chacune de ces doubles anodisations, nous mesurons donc cette intensité sur chacune des tiges. Les résultats sont présentés sur le graphe de la Figure 63.

Pour les anodisations à 40 V et 60 V, nous observons une intensité constante aux premiers instants, puis un comportement linéaire pour les variations de l'intensité des tiges en fonction du temps. Le comportement est donc similaire à celui de la simple anodisation

présenté dans le paragraphe 4.3.2. Les régressions linéaires et leurs équations sont présentées sur les graphiques (calculées dans la partie linéaire). Nous pouvons observer que la courbe de l'intensité de la première tige coupe l'axe $y = 0$ bien avant les 200 s de la simple anodisation, environ 31 s pour l'anodisation à 40 V, et 21 s à 60 V. Ceci ne contredit cependant pas l'hypothèse faite au paragraphe 4.3.2 de l'augmentation de l'intensité des tiges avec l'apparition du stade III de l'anodisation. En effet, nous n'utilisons pas les mêmes acides, ni les mêmes conditions expérimentales. La vitesse d'anodisation de l'acide oxalique, utilisée dans le cas de la double anodisation, est connue pour être bien plus rapide que celle de l'acide phosphorique. Il est donc normal d'avoir des temps différents. De plus, ceux-ci coïncident approximativement avec la remontée de la tension lue sur les courbes d'anodisation des échantillons, 40 s pour l'anodisation à 40 V, et 23 s pour l'anodisation à 60V. Pour ces deux échantillons, nous confirmons donc les hypothèses faites au paragraphe 4.3.2.

Cependant, pour l'anodisation à 90 V, l'intensité de la première tige arrive rapidement à la saturation de la caméra (plateau à partir de 2000 s), ce que nous ne pouvions pas anticiper. Par manque de données, nous n'avons donc pas réalisé de régression pour cet échantillon. De plus, l'intensité de la seconde tige de cet échantillon semble également atteindre une valeur limite à partir d'environ 1000 s, (sans rapport une saturation de la caméra). Ceci peut provenir soit d'un arrêt de l'anodisation vers cette valeur du temps (par décollement de l'échantillon par exemple), soit de la fin de l'anodisation (nous avons atteint le substrat). En effet, si l'un ces cas arrivent, le faisceau sonde alors une couche constante, et donc l'intensité ne croît plus. Nous privilégions la première hypothèse dans ce cas précis, car nous savons que l'anodisation est très lente dans ces conditions, et que par conséquent, à 100 s, la couche poreuse reste relativement fine. Les données d'intensité de l'échantillon anodisé à 90 V, sont donc peu exploitables.

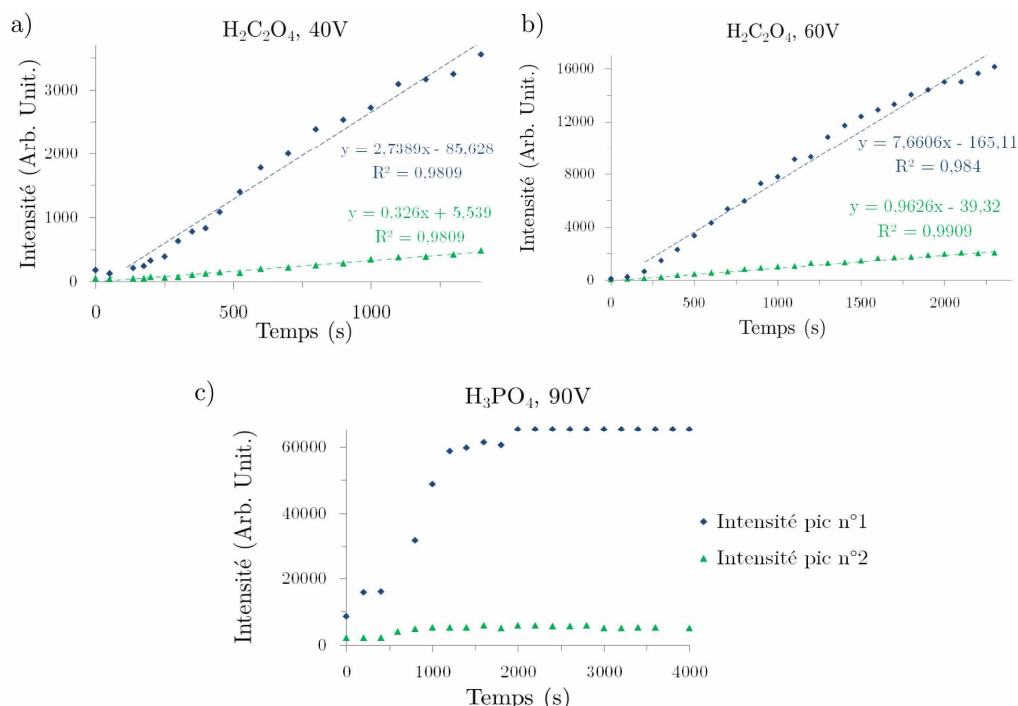


Figure 64 : Evolutions en fonction du temps, de l'intensité des premières et secondes tiges gauches des images GISAXS de l'anodisation à a) 40 V, b) 60 V, et c) 90 V.

Nous comparons également les pentes des régressions linéaires des échantillons anodisés à 40 V et 60 V. Nous avons fait l'hypothèse dans le paragraphe 4.3.2, sans pouvoir le prouver, que ces pentes étaient liées à l'augmentation de l'épaisseur de la couche poreuse, donc liée à la vitesse d'anodisation. Afin de vérifier si les valeurs calculées ici vont dans ce sens, nous calculons les rapports de ces pentes (a_{60V}/a_{40V}) pour chacune des tiges et nous les comparons au rapport des vitesses d'anodisation d'échantillon de 1 μm anodisé dans les mêmes conditions. Les calculs et résultats sont présentés dans le Tableau 16.

	Pente tige n°1 (arb.unit.s ⁻¹)	Pente tige n°2 (arb.unit.s ⁻¹)	Vitesse d'anodisation (nm.s ⁻¹)
40 V	2,74	0,326	0,62
60 V	7,66	0,963	1,90
Rapport valeurs du 60 V sur 40 V	2,80	2,95	3,07

Tableau 16 : Comparaison des régressions linéaire de l'intensité des tiges en fonction du temps pour l'anodisation à 40 V et à 60 V, avec les vitesses d'anodisation de ces derniers.

Nous observons que les rapports des pentes des tiges n°1 (i.e. 2,80) et des tiges n°2 (rapport de 2,95) sont proches, à 5 % près. Les évolutions des intensités sont donc des phénomènes homogènes pour les deux tiges dans chacun des cas. Par ailleurs, ces rapports sont également très proches du rapport des vitesses d'anodisation de ces conditions expérimentales, de 3,07. Ces équivalences sont un argument supplémentaire pour l'hypothèse d'une proportionnalité entre la pente d'augmentation de l'intensité des tiges et la vitesse d'anodisation. En effet, lorsque nous établissons des rapports de ces valeurs, ceux-ci sont quasiment égaux au rapport des vitesses. Sans pouvoir le prouver véritablement car l'intensité des tiges est un phénomène dépendant de nombreux paramètres, nous avons une bonne cohérence des données avec cette hypothèse pour plusieurs expériences. Ces mesures nous donnent donc une première approche pour l'analyse.

Franges de Kiessig :

Nous nous intéressons maintenant à l'évolution des franges de Kiessig, c'est-à-dire des franges d'interférence selon l'axe q_z . Pour les 3 échantillons anodisés ici, nous pouvons observer l'apparition de ces franges en même temps que l'apparition des premières tiges, puis un rapprochement progressif de ces franges au cours du temps, jusqu'à leur disparition (elles sont confondues). Ces franges correspondent à la hauteur des objets qui diffusent, c'est-à-dire ici la hauteur de l'alumine poreuse.

Ainsi, dès l'apparition des franges, nous pouvons mesurer précisément la hauteur des pores. Nous pouvons donc suivre en direct, l'évolution de la couche d'alumine. Nous avons réalisé ces mesures pour les trois échantillons présentés ci-dessus, les résultats, c'est-à-dire l'évolution des distances entre les franges (en équivalent espace réel) en fonction du temps sont présentés sur la Figure 65. Quelques valeurs d'épaisseur de l'alumine en fonction du temps d'anodisation, mesurées au MEB ont également été ajoutées, afin d'établir des comparaisons. Elles sont toutes proches des valeurs mesurées par les franges de Kiessig. Les mesures sont donc cohérentes.

Pour chacun des échantillons, nous mesurons une évolution strictement linéaire. Les courbes de régressions linéaires et leurs équations respectives sont donc ajoutées sur les graphes. Les distances entre les franges correspondent directement aux hauteurs des pores qui diffusent. Nous pouvons donc en conclure que dans les zones de linéarité, la croissance des pores est constante. Ceci signifie que nous avons la preuve de la croissance constante des pores pendant l'anodisation, en dehors des premiers instants de l'anodisation (qui ne sont pas mesurables par cette technique, du fait de l'absence de tiges). Les pentes présentées sur la Figure 65 sont donc les vitesses d'anodisation.

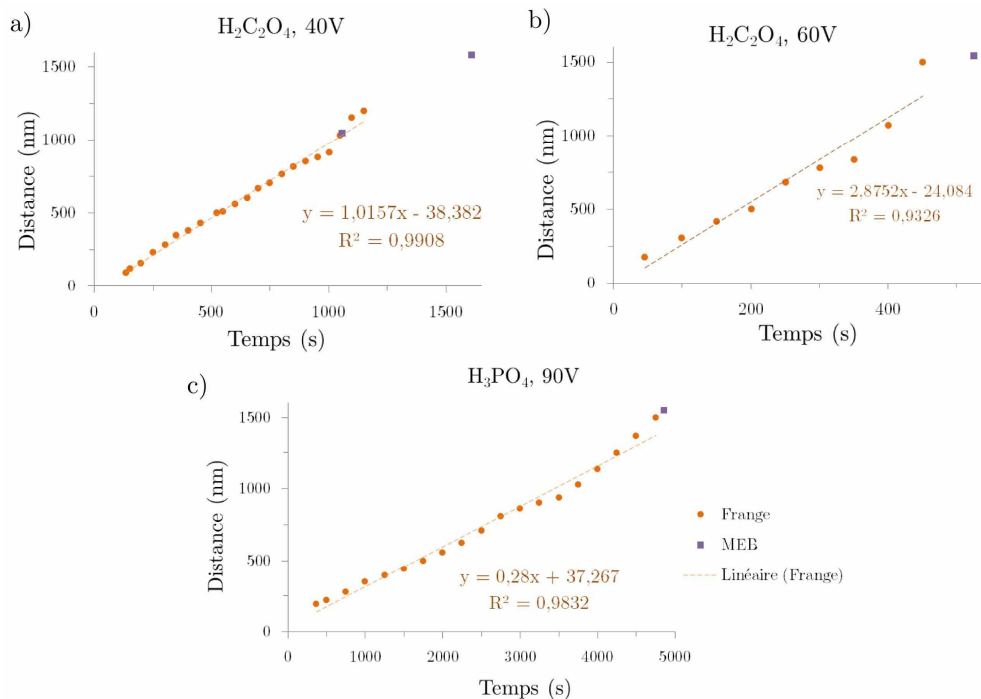


Figure 65 : Evolution des distances entre les franges (dans l'espace réel) avec le temps pour les échantillons de a) 40 V, b) 60 V et c) 90 V, et valeur d'épaisseurs mesurées au MEB.

Par ailleurs, si nous comparons les rapports des pentes des régressions linéaires des échantillons anodisés à 40 V et 60 V calculées par la méthode des franges de Kiessig, avec celles calculées par l'intensité des tiges, nous observons une égalité presque parfaite : 2,8 et 2,95 pour les rapports des pentes de l'évolution des intensités des premières et secondes tiges, contre 2,83 pour le rapport calculé par la méthode des franges. Cette équivalence est une preuve de l'hypothèse faite au paragraphe 4.3.2, de proportionnalité entre l'évolution de l'intensité des tiges et la vitesse d'anodisation. En effet, nous savons que la pente de la régression linéaire des distances mesurées par les franges de Kiessig correspond en réalité à la vitesse d'anodisation (puisque'elle suit l'épaisseur de l'alumine au fil du temps). Nous confirmons ici que l'intensité est un bon paramètre pour suivre l'évolution de l'épaisseur d'alumine pendant l'anodisation.

Sur ces mêmes échantillons, nous pouvons également calculer l'abscisse de l'intersection entre les régressions linéaires et la droite $y=0$, les valeurs pour l'anodisation à 40 V et 60 V sont respectivement de 37,8 s et 10,52 s. Les valeurs ne sont pas égales, mais restent relativement proches de celles mesurées par la technique de l'évolution de l'intensité (i.e. 31 s pour 40 V et 21 s pour 60 v), et par les mesures du stade II de l'anodisation sur les

courbes $i(t)$ (i.e. 40 s pour 40 V et 23 s pour 60 V). Ceci ajoute encore un argument à la théorie de l'apparition des pores seulement pour ce stade de l'anodisation, puis de l'évolution linéaire de ces pores.

En revanche, dans le cas de l'acide phosphorique, nous n'observons pas de délais dans l'apparition des pores. En effet, la régression linéaire coupe l'axe $y=0$ avant l'instant $t=0$ s. L'épaisseur des pores à cet instant est même positive, elle est égale à 37 nm. Il y a plusieurs hypothèses pour expliquer ce phénomène :

- soit il y a eu une erreur de manipulation et il y a eu un décalage entre le début de l'anodisation et le début des mesures GISAXS. Dans ce cas, la valeur non nulle à $t=0$ s des pores est un artéfact.

- soit nous avons la preuve ici qu'avec l'utilisation de l'acide phosphorique, l'évolution de la croissance des pores n'est pas linéaire aux premiers instant de l'anodisation (elle est plus rapide que pour le reste de l'anodisation).

La confirmation de l'une ou de l'autre serait très intéressante, mais nécessite un second test de mesures *in situ* au synchrotron dans les mêmes conditions.

Nous avons donc observé sur ces doubles anodisations, des comportements similaires à ceux de la simple anodisation (concernant l'évolution de l'intensité), mais également d'autres phénomènes (évolution des franges de Kiessig) qui confirment nos hypothèses. Notamment, nous avons apporté ici la preuve de la croissance linéaire des pores à partir du stade III de l'anodisation avec l'acide oxalique.

4.3.4 Nano impression

Nous avons également étudié l'anodisation *in situ* d'un échantillon pré-texturé par nano-impression sous le faisceau X. Nous montons dans la cellule électrochimique un échantillon de 0,5 cm de côté, de 1 μm d'épaisseur et gravé sur toute sa surface d'un réseau hexagonal de période $a=100$ nm. A la différence des autres échantillons, avant d'anodiser, il est nécessaire d'orienter l'échantillon. En effet, nous avons montré au paragraphe 4.2.2, que ce type d'échantillon est très sensible à l'angle μ entre l'échantillon et le faisceau incident. Nous cherchons donc l'orientation des plans (1 0 0) avant l'anodisation. Ceci est rendu possible par la diffusion des trous fait par la gravure. Après l'orientation, l'anodisation est réalisée dans l'acide oxalique à 3 wt%, la tension est de 40 V, et la température de 5 °C. Nous mesurons la diffusion GISAXS tous les 5 s environ, comme pour les échantillons de double et de simple anodisation.

Images GISAXS pendant l'anodisation :

Quatre images GISAXS prise à différents instants de l'anodisation sont présentées sur la Figure 66, nous présentons plus d'image sur l'annexe C. A $t=0$ s, sur l'image a), nous observons des tiges très peu intenses, mais très bien définis, preuve de la très bonne qualité du réseau dans le plan. C'est la diffusion des trous réalisés par la nano-impression qui nous a permis d'orienter l'échantillon. Sur les images b) et c) respectivement à 54 s et 103 s, nous observons que les tiges s'intensifient. De plus nous pouvons apercevoir des franges de Kiessig qui se rapprochent. Enfin, sur l'image d), à $t=600$ s, c'est-à-dire à la fin de l'anodisation (observée sur la courbe $i(t)$), la tige est très intense, et les franges de Kiessig sont difficilement différenciables.

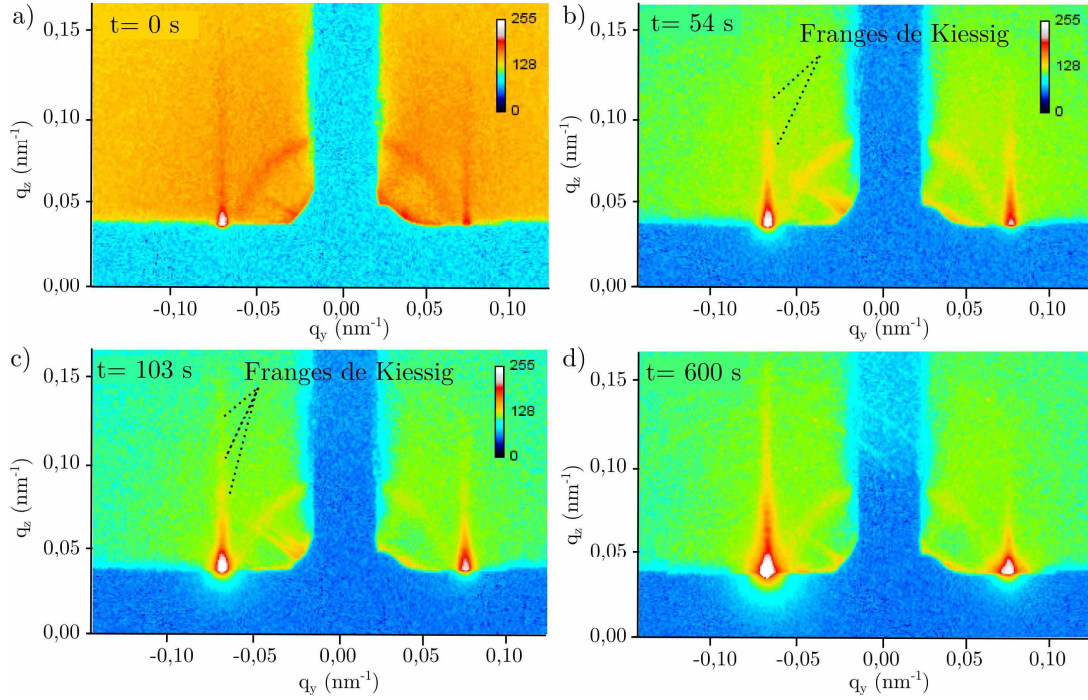


Figure 66 : Image GISAXS d'un échantillon pré-texturée par nano-impession, anodisé à 40 V avec l'acide oxalique 3 wt%, a) à 0 s, b) 54 s, c) à 103 s et d) à 986 s.

Evolution de l'intensité et de la distance entre les franges de Kiessig :

Nous étudions l'évolution de l'intensité des tiges ainsi que l'évolution des distances des franges de Kiessig avec le même protocole que pour la double anodisation. Nous effectuons ces mesures jusqu'à 300 s pour l'intensité (nombre de coups) et tant que les franges de Kiessig sont distinguables correctement jusqu'à 250 s. Les résultats sont présentés respectivement dans les graphes a) et b) de la Figure 67.

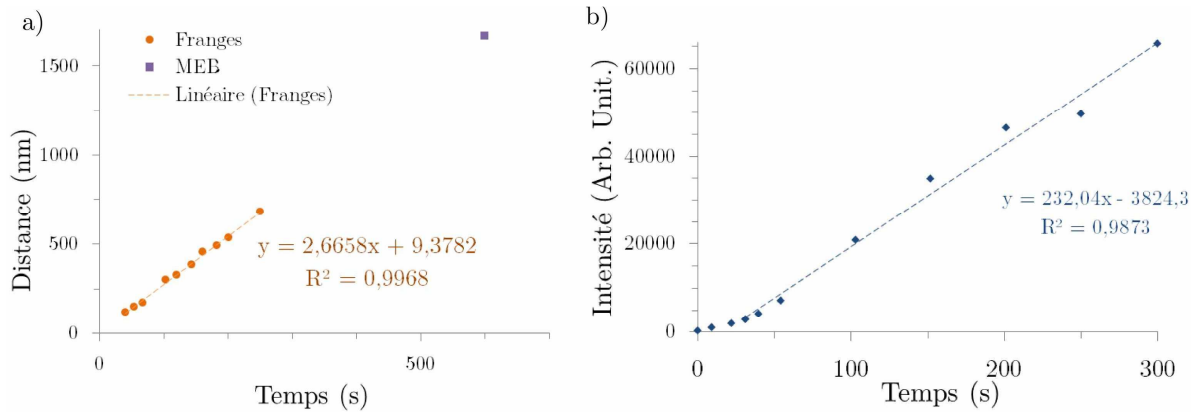


Figure 67 : (a) Evolution de l'épaisseur de la couche poreuse mesurée à partir de la période des franges de Kiessig en fonction du temps, (b) évolution de l'intensité de la tige (à droite du beam-stop) en fonction du temps.

Sur ces deux courbes, nous observons une linéarité dans un domaine donnée :

- pour les franges, donc l'épaisseur des pores, elle est effective dans tous le domaine mesurable : entre 62 s et 250 s. Les résultats sont similaires aux doubles anodisations

présentées précédemment. Cependant, l'absence de valeurs avant 62 s (par absence de franges visibles) ne nous permet pas d'affirmer que cette linéarité est valable aux premiers instants.

-pour l'intensité, la linéarité s'observe à partir de 31 s environ et jusqu'à 300 s. Nous pouvons donc étendre le domaine de croissance linéaire des pores à entre 31 s et 300 s. Entre 0 s et 31 s, nous mesurons une intensité non nulle à $t=0$ s, et qui augmente de plus en plus. Ce comportement est spécifique de la pré-texturisation, en effet, les pores existent déjà avant l'anodisation, ils ont donc déjà une épaisseur non nulle. Ce comportement est dû au démarrage progressif de l'anodisation, pendant les premières secondes.

Nous calculons donc les régressions linéaires dans les domaines linéaires. Nous remarquons que les valeurs d'intensité des tiges sont beaucoup plus grandes que les valeurs obtenues avec la simple et la double anodisation et qu'elle augmente beaucoup plus rapidement. Les coefficients de la pente d'une double anodisation à 40V est de 2,74, contre un coefficient ici de 232. Ceci prouve encore une fois, la qualité de la structure après pré-texturisation. De plus, la valeur de 31 s correspond approximativement à l'apparition du stade III de anodisation mesurée sur la courbe $i(t)$, à 26 s.

Par ailleurs, la régression linéaire des distances entre les franges nous renseigne sur la vitesse d'anodisation, ainsi que sur la valeur de la profondeur des pores à l'instant $t=0$ s. En effet, nous observons que la pente est beaucoup plus importante que la double anodisation réalisée dans les mêmes conditions de tension, (coefficient de 1,66 contre 1,02 pour la double anodisation). Ceci vient certainement de la température de l'électrolyte pendant l'anodisation, en effet cet échantillon a été anodisé à une température d'environ 11 °C contre une température de 5 °C pour la double anodisation. Il est donc normale que la vitesse soit largement supérieure. De plus, ici, la régression coupe l'axe $x=0$ à 9,37, et non pour des valeurs négatives comme c'était le cas dans la double anodisation. Nous confirmons donc par ces mesures que les pores ont une profondeur non nulle au début de l'anodisation. La valeur de 9,37 nm correspond donc à la profondeur des trous réalisés par nano impression. Cette valeur concorde approximativement avec ce que nous avons mesuré au MEB.

Nous avons donc observé avec ces expériences la différence dans la croissance des pores entre une double anodisation et l'anodisation par pré-texturisation. En effet, dans les premiers instants de l'anodisation, la croissance des pores est non linéaire et progressive lors de la pré-texturisation alors que cet effet n'a pas été observé pour une double anodisation. Le reste de l'anodisation reste similaire pour tous les types d'anodisation (croissance linéaire).

4.4 Conclusions et perspectives

Ces études de diffusion aux petits angles sont donc concluantes. Les études ex situ, nous ont permis d'observer aussi bien l'alumine. Nous avons ainsi comparé les différences dans la diffusion d'échantillons issus de la simple, la double anodisation et la pré-texturisation par nano-impression. Nous avons pu confirmer des observations réalisées localement au MEB sur la totalité de l'échantillon, par exemple l'absence de directions préférentielles pour l'alumine issues de la double anodisation. La qualité de la pré-texturisation par nano-impression a aussi été vérifiée par cette méthode.

De plus, les expériences réalisées in situ pendant l'anodisation ont été très probante également. Ainsi, nous avons pu observer l'apparition des pores (au stade III de

l'anodisation), puis leur croissance linéaire pendant le reste de l'anodisation. Ces résultats ont été vérifiés par plusieurs méthodes (méthode de l'intensité des tiges et méthode des franges de Kiessig). Nous avons également étudié le cas de la croissance de pores après nano-impression, légèrement différente du fait de la présence des trous avant l'anodisation.

La méthode GISAXS pourrait également permettre l'étude de la multiplication de période. En effet, si nous pouvons observer l'apparition des pores induits pendant l'anodisation, nous pourrions valider ou invalider certaines conditions d'anodisation (qui retarderaient ou avanceraient l'apparition des pores induits). Les premières expériences réalisées pendant ce travail de thèse sur ce thème, n'ont malheureusement pas abouti, et nécessiteraient d'y consacrer plus de temps avec un accès au faisceau de rayons X dans l'un des synchrotrons SOLEIL ou ESRF.

Chapitre 5

Croissance de réseaux de fils de silicium dans l'alumine super-organisée et caractérisations

Dans les chapitres précédents, nous avons présenté des résultats de recherche concernant la fabrication et la caractérisation de matrice d'alumine nano-poreuse super-organisée. La qualité du matériau a été améliorée (organisation et homogénéité des pores) ainsi que la technique de fabrication (nano-impression, multiplication de période). Ces résultats encourageants, l'expertise du laboratoire dans la croissance de fils et les multiples applications potentielles ont été autant d'arguments pour l'utilisation de ce matériau comme matrice pour la croissance de fils de silicium. Nous présentons dans ce chapitre la fabrication de ces réseaux de fils, ainsi que des caractérisations structurales, cristallines et électriques.

5.1 Introduction

Comme nous l'avons présenté au chapitre 1 (au paragraphe 1.5), l'alumine nano-poreuse a beaucoup d'applications potentielles. Notamment, ses propriétés structurales font de ce matériau un candidat parfait comme matrice ou guide pour la croissance de nano-objets. Nous présentons ici l'intérêt de l'utilisation de l'alumine poreuse pour la croissance confinée de fils, et plus spécifiquement de fils de silicium. Puis, nous présentons quelques applications potentielles pour ces réseaux de fils.

5.1.1 Intérêts de l'alumine pour la croissance de fils

Il existe deux types de fabrication des nano-objets et plus particulièrement des nano-fils :

- la voie descendante ou « *Top-Down* », qui à partir de matière massive, utilise des techniques comme la gravure chimique ou plasma pour façonner la matière à des échelles nanométriques. Cette technique présente le principal avantage de permettre un très bon contrôle à la fois des positions, des formes et de la matière des objets. Cependant, ces techniques sont souvent chères puisqu'elle nécessite de gros équipements. Le principe même de la technique repose sur une perte de la matière, puisqu'elle est abrasée pour former les objets désirés. Elle nécessite donc bien souvent d'avoir un substrat de la matière de l'objet final. Enfin, ces techniques sont toujours limitées en résolution par l'équipement utilisé, ainsi et même si nous arrivons à atteindre le nœud des 22 nm, descendre en dimension reste un challenge toujours plus difficile à atteindre et toujours plus couteux.

- la voie ascendante ou « *bottom up* », qui propose de fabriquer des objets nanométriques à partir de blocs de matière plus petits ou de gaz, de solutions, etc. L'idée de cette technique est de maîtriser les conditions de fabrication des objets pour permettre de réaliser directement les objets nanométriques désirés. Cette technique offre l'avantage d'être réalisable sur tous les types de substrat, de ne pas ou peu avoir de perte de matière, de permettre des résolutions très faibles, et de nécessiter généralement moins d'équipements que la méthode top-down. En revanche, elle permet rarement de maîtriser la position des objets, elle est souvent très sensible aux conditions expérimentales et nécessite donc une très grande maîtrise.

Parmi les techniques de fabrication de réseaux de fils, la technique de croissance par dépôt en phase vapeur (*chemical vapour deposition*, CVD), une technique *bottom up*, est très étudiée et prometteuse. La technique consiste à réaliser des fils à partir de gaz et de catalyseur. Néanmoins, cette technique ne permet pas de maîtriser le positionnement des objets sur le substrat. Dès lors, l'intérêt d'utiliser une matrice « guide » combinée avec la méthode *bottom up* est évident : la matrice va permettre de positionner les objets sur le substrat. Nous aurons alors l'avantage de la méthode top-down, le bon contrôle et positionnement des objets, et l'avantage de la méthode *bottom up*, c'est-à-dire des méthodes moins coûteuses et adaptables à d'autres types de substrat.

Nous proposons donc de réaliser des réseaux de fils de silicium dont la croissance est réalisée par la méthode de dépôt en phase vapeur. Ces réseaux seront confinés dans la matrice d'alumine nano-poreuse qui va permettre ainsi de guider le positionnement et la forme des nano-fils. Cette approche est donc mixte, la matrice d'alumine étant réalisée principalement par voie *top down*, et la croissance des fils par voie *bottom up*. La matrice super-organisée, de par ses qualités structurales, va permettre un positionnement des objets quasiment équivalent aux méthodes uniquement top-down. Nous pouvons également grâce à cette technique, envisager d'utiliser des substrats autres que le silicium, c'est-à-dire du verre, des substrats flexibles, l'aluminium etc. Enfin, les fils de silicium grandissent dans la direction préférentielle $\langle 111 \rangle$ (minimisation de l'énergie). De ce fait, si nous voulons obtenir des fils perpendiculaires au substrat en croissance libre, il est nécessaire d'utiliser des substrats orientés $\langle 111 \rangle$. L'utilisation d'une matrice d'alumine peut permettre d'utiliser un substrat $\langle 100 \rangle$, plus standard et moins coûteux. Cette technique offre donc des avantages multiples.

5.1.2 Applications des réseaux de fils

Les réseaux de fils de silicium réalisés par la méthode décrite ci-dessus, peuvent avoir beaucoup d'applications potentielles. En effet, le silicium possède des propriétés semi-conductrices exceptionnelles et de plus, dans cette morphologie, la surface déployée est très grande, les propriétés d'absorption de la lumière sont largement améliorées, [180, 181], etc.

Ainsi, les réseaux de fils peuvent être utilisés comme électrode dans la fabrication de batteries, ou de super-condensateurs. En effet, les fils sont dopés pendant leur croissance (par ajout de bore ou de phosphore) ils sont donc conducteurs. Nous avons donc une électrode conductrice d'une surface très grande qui va permettre d'augmenter d'autant les échanges avec l'électrolyte. Ainsi, de tels systèmes ont été fabriqués dans la cadre de la thèse de Fleur Thissandier. [114, 119].

Les réseaux de fils sont également utilisés pour fabriquer des cellules solaires de troisième génération. En effet, les fils permettent de réaliser une jonction P-N latérale. Ainsi à surface de cellule égale, la surface de la jonction est largement augmentée (par rapport à une jonction en bicouche classique). De plus la collecte des charges est plus aisée car grâce à la forme 2D des fils, les distances à parcourir pour les porteurs de charges sont très faibles. Par ailleurs, certains groupes, [180, 181], ont prouvé qu'il pouvait y avoir un effet de piégeage de lumière entre les fils qui permet ainsi d'absorber un maximum de lumière, et donc d'augmenter les rendements. De tels systèmes ont été réalisés au laboratoire dans le cadre de la thèse de Ludovic Dupré, [113].

Nous avons à présent de nouvelles applications en vue pour l'alumine et son utilisation dans la croissance confinée de nano-objets. Par exemple pour la réalisation de réseau de fils métalliques (du type or) pour l'intégration dans les biopiles. Le fait que la surface soit très grande combinée au fait que les fils soit rattachés sur un substrat permet à la fois de bons rendements et d'éviter les risques de contamination de l'organisme par des nano-objets libres.

Les applications de l'alumine comme matrice pour la production de réseaux de fils sont donc nombreuses et variées. Elles ont justifié d'y consacrer une attention spécifique.

5.2 Croissance des fils

Dans cette partie, nous présentons les étapes de fabrication de réseaux super-organisés de fils de silicium. Nous utilisons la méthode de croissance catalytique en utilisant la technique de dépôt en phase vapeur (CVD pour « *Chemical Vapour Deposition* »), en mode Vapeur-Liquide-Solide (VLS) ou en mode Vapeur-Solide-Solide (VSS). Nous présentons dans un premier temps le dépôt du catalyseur par voie électrochimique, puis nous présentons la croissance CVD en mode VLS et VSS.

5.2.1 Dépôt de catalyseur et réseaux de fils d'or

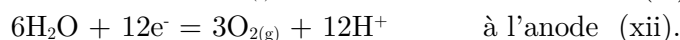
Protocole :

La technique CVD en mode VLS requiert l'utilisation d'un catalyseur. Dans notre cas, nous en avons étudié deux : l'or, qui est le catalyseur « école » pour la croissance CVD en VLS et le cuivre qui est moins couteux et moins contaminant pour le silicium, en croissance VSS. Le catalyseur qui sera le lieu des réactions de dépôt de silicium, doit donc être déposé dans le fond des pores de l'alumine. Le dépôt doit être le plus homogène possible c'est-à-dire qu'il doit concerner un maximum de pores (taux de dépôt proche de 100 %), l'épaisseur du dépôt doit être homogène, et couvrir la totalité du fond des pores, afin d'avoir une croissance des fils du diamètre exact des pores de l'alumine.

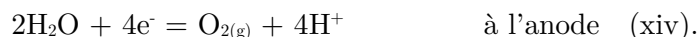
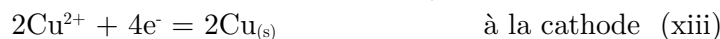
Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour effectuer ces dépôts, dont certaines ont été développées au laboratoire. Nous pouvons citer le dépôt de colloïdes d'or par électromigration, le dépôt d'or par simple évaporation ou encore le dépôt auto-catalysé. Bien qu'offrant certains avantages ces techniques n'ont pas été retenues ici car elles ne réunissent pas en même temps la conformité à la forme des pores (colloïdes), l'homogénéité dans le cas de pores présentant un grand rapport d'aspect (dépôt par évaporation) et l'absence de dégradation de la matrice (dépôt auto-catalysé). Ainsi, nous avons retenu la technique d'électrodéposition pulsée pour ce dépôt qui réunit tous ces critères.

La technique consiste à réduire des ions métalliques en solution par un courant pulsé. Nous utilisons donc des solutions classiques contenant les ions à déposer : une solution de chlorure d'or AuCl_3 pour l'or et une solution de sulfate de cuivre CuSO_4 pour le cuivre. Les ions sont alors entourés d'ions Cl^- ou de SO_4^{2-} . Afin d'obtenir des ions « libres » en solution, il est nécessaire d'utiliser des acides. L'acide chlorhydrique HCl est ajouté à la solution d'ions auriques, et les acides sulfurique H_2SO_4 et borique H_3BO_3 sont ajoutés à la solution d'ions de cuivre II.

Par l'application d'une tension entre la contre-électrode et l'échantillon dans un montage similaire à celui présenté au paragraphe 2.5.1, nous forçons les réactions d'oxydo-réduction aux électrodes. Dans notre cas les espèces et les couples oxydo-réducteurs en présence sont : $\text{Au}^{3+}/\text{Au}_{(s)}$, $E=1,50$ V, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $E=1,23$ V et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(s)}$, $E=0,34$ V. Ainsi dans le cas de l'or, les demi-réactions seront :



Dans le cas du cuivre, la présence d'oxygène empêche la réduction du cuivre car l'oxygène réagit en priorité. Il faut donc évacuer l'oxygène présent dans la solution avant la réaction. Cette étape est réalisée par simple bullage de gaz diazote (N_2) pendant 1 heure minimum (le N_2 va remplacer les molécules d'oxygène en solution). Ainsi, les réactions sont :



Les réactions d'oxydation ont lieu sur l'électrode en platine. Le dégagement gazeux d'oxygène est évacué de l'électrode par simple agitation de l'électrolyte. Les réactions de réduction ont lieu sur les surfaces conductrices, c'est-à-dire le substrat conducteur de silicium. Nous garantissons donc ici un dépôt uniquement dans le fond des pores. Cependant pour obtenir un dépôt homogène sur l'échantillon, il est nécessaire de retirer l'oxyde de silicium présent au fond des pores (formé pendant l'anodisation ou le recuit). La désoxydation par l'acide fluorhydrique (HF) liquide étant trop agressive (attaque de la matrice d'alumine) nous utilisons une désoxydation par les vapeurs d'acide fluorhydrique HF . L'échantillon est placé à quelques centimètres au-dessus d'une solution d'acide fluorhydrique à 49 %, et est tourné pendant 20 s dans un sens puis 20 s dans l'autre, et enfin il est maintenu 20 s en position horizontale au-dessus de la solution. Cette procédure permet de garantir la désoxydation homogène au fond de tous les pores et sans effet d'ombrage par l'alumine. Le montage de l'échantillon et le dépôt sont à enchaîner rapidement afin d'éviter toute ré-oxydation.

Le dépôt de catalyseur est pulsé, c'est à dire que l'intensité est appliquée pendant un temps t_{on} faible devant le temps de repos t_{off} entre les pulses. Pendant l'établissement de l'intensité, le dépôt d'or ou de cuivre est effectif, la solution ionique s'appauvrit donc en ions près de la zone de dépôt (le fond des pores). Pendant la phase de repos, grâce à la migration et à l'agitation, les ions peuvent repeupler cette zone, évitant donc l'appauvrissement en ions métalliques qui empêcherait le dépôt. Ainsi, cette méthode permet une meilleure efficacité et homogénéité du dépôt. Les temps t_{on} et t_{off} sont également déterminants dans la qualité du dépôt, [182]. Nous nous sommes basé sur les études précédentes pour optimiser ces dépôts, [183]. Les valeurs sont réunies dans le Tableau 17. Il est à noter que les pulses sont répétés n fois, jusqu'à atteindre l'épaisseur désirée.

	t_{on} (ms)	t_{off} (ms)	Intensité (mA)
Dépôt d'or	50	500	10
Dépôt de cuivre			50

Tableau 17 : Descriptifs des paramètres optimisés des dépôts pulsés d'or et de cuivre.

Résultats :

Les images MEB en vue de dessus et en coupe d'un dépôt de cuivre (en a et b) et d'or (en c et d) sont présentées sur la Figure 68. Sur les images en vue de dessus, nous pouvons observer un dépôt de catalyseur dans la plupart des pores (couleur blanche ou claire), seulement quelques-uns n'ont pas de dépôt (en noir). Nous avons évalué un taux de remplissage des pores en moyenne de 89 % pour les dépôts de cuivre, et de 85 % pour les dépôts d'or. Le rendement du dépôt est donc élevé.

Sur les images en coupe en b) et d), nous observons la bonne homogénéité des dépôts au fond des pores, en effet, les hauteurs des dépôts sont sensiblement identiques. Le dépôt de cuivre mesure environ 245 nm pour 25 pulses et le dépôt d'or mesure environ 385 nm pour 150 pulses.

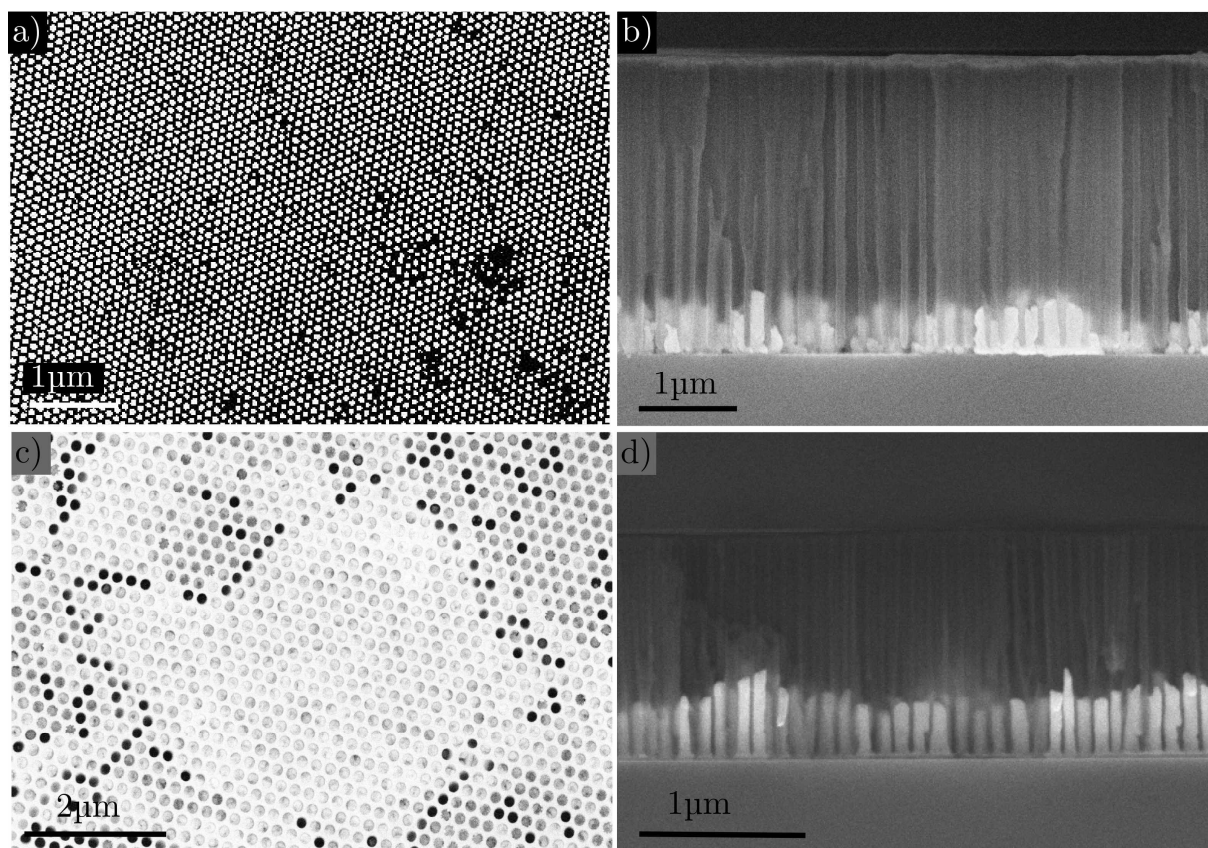


Figure 68 : Image MEB de dépôts dans les pores de l'alumine a) de cuivre, vue de dessus, b) de cuivre, vue en coupe, c) d'or en vue de dessus, d) d'or en coupe.

Réseaux de fils d'or :

L'électrodéposition permet de réaliser des dépôts de catalyseurs homogènes et avec un bon rendement. Nous avons alors envisagé de réaliser des réseaux de fils d'or ou de cuivre par cette méthode. Les images MEB de ces deux échantillons sont présentées sur la Figure 69.

Nous pouvons observer la qualité parfaite du réseau de fils d'or sur l'image a), et la longueur des fils d'or sur l'image b). Du fait de leur longueur, une partie des fils de 3 μm et sont détachés du substrat. Les fils sont très homogènes en diamètre et parfaitement organisés sur le substrat. Ainsi par simple augmentation du nombre de pulses, nous réalisons des fils plus ou moins long, par exemple 580 nm pour des fils fabriqués dans la matrice super-organisée d'alumine, et environ 3 μm pour des fils issus d'une matrice d'alumine obtenue par double anodisation.

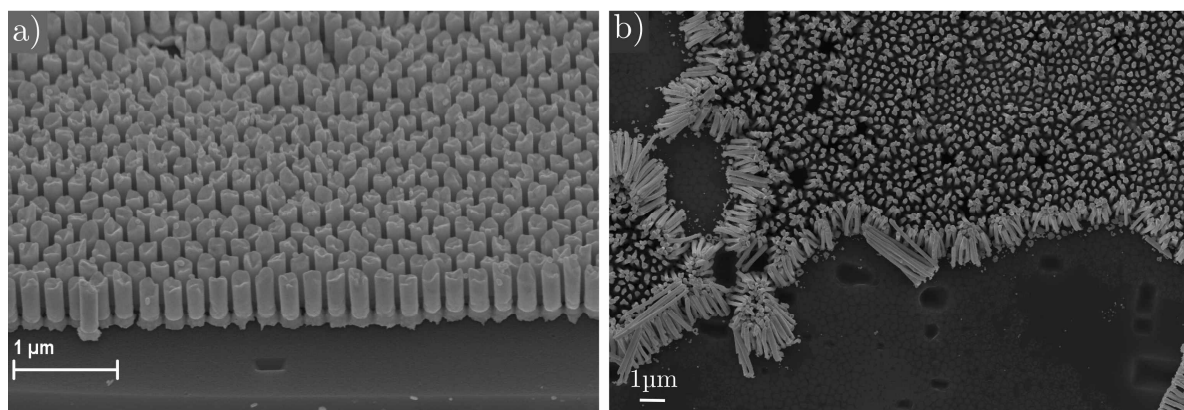


Figure 69 : Champs de fils d'or électro-déposés dans l'alumine, a) super-organisée, hauteur des fils 580 nm, diamètre 180 nm, b) de double anodisation, hauteur des fils environ 3 μm , diamètre 190 nm.

Ces réseaux de fils lorsqu'ils sont solidaires du substrat, peuvent être utilisés comme électrode dans des applications comme les bio-piles évoquées dans le paragraphe 5.1.2. Les fils de 3 μm ont été fabriqués dans le but d'être mis en solution, et utilisés par notre laboratoire comme objets manipulables par une pince optique.

5.2.2 Méthode de croissance CVD en VLS

La méthode de croissance par phases vapeur liquide et solide a été décrite la première fois par l'équipe de Wagner et Ellis en 1964, [184]. Elle repose sur la transition grâce l'utilisation d'un catalyseur, de matériau initialement en phase gazeuse vers une phase liquide (création d'un alliage), puis la précipitation de ce matériau en phase solide par concentration de l'alliage. Depuis sa découverte, la technique a été utilisée pour réaliser de nombreux objets nanométriques ou films. En particulier, cette technique est parfaitement adaptée à la formation de fils de silicium. Nous décrivons donc ici la méthode de croissance de fils de silicium par VLS à partir de silane SiH_4 et de catalyseur d'or, dans les pores de l'alumine.

L'échantillon avec des clusters d'or est placé dans un bâti CVD constitué principalement d'une chambre dans laquelle nous pouvons contrôler précisément la température, la pression et l'injection de gaz. Nous établissons un vide secondaire dans la chambre afin d'évacuer les gaz et molécules non désirées. L'ensemble est chauffé ensuite à une température au-dessus de la température de l'eutectique liquide de l'alliage or-silicium. En effet, la méthode repose sur la formation de cet alliage, les réactions ont donc lieu nécessairement au-dessus de 363 $^{\circ}\text{C}$, comme nous pouvons le voir sur le diagramme de phases or-silicium présenté sur la Figure 70 a). Ensuite, les gaz constitués d'un gaz porteur qui permet le flux des gaz et des réactifs sont injectés dans la chambre. Ici, le gaz porteur est le dihydrogène, H_2 , les gaz réactifs sont le silane SiH_4 , combiné au di-chlore Cl_2 . Nous pouvons

ensuite décrire les phénomènes en 9 étapes simultanées, décrites sur la Figure 70 b) et sur le diagramme de phase en b) :

- étape n°1, augmentation de la température, liquéfaction de l'or ou de l'alliage or-silicium.
- étape n°2, incorporation des gaz ou migration des gaz vers l'or.
- étape n°3, adsorption du gaz réactif, le silane sur l'or.
- étape n°4, réaction de dissociation du silane en Si par pertes successives de dihydrogène.
- étape n°5, incorporation du Si dans la goutte d'or, phase liquide + Au.
- étape n°6, concentration du silicium dans la goutte d'eau par succession des étapes 3, 4 et 5. Le système se déplace vers la droite sur la flèche du diagramme de phase.
- étape n°7, précipitation du silicium sur le fond du pore du fait du passage de la phase purement liquide à la phase liquide + Si(s), schématisé sur le diagramme de phase.
- étape n°8, répétition des étapes précédentes, et donc croissance progressive du fil de silicium.
- étape n°9, évacuation des gaz et des produits des réactions qui n'ont pas réagi.

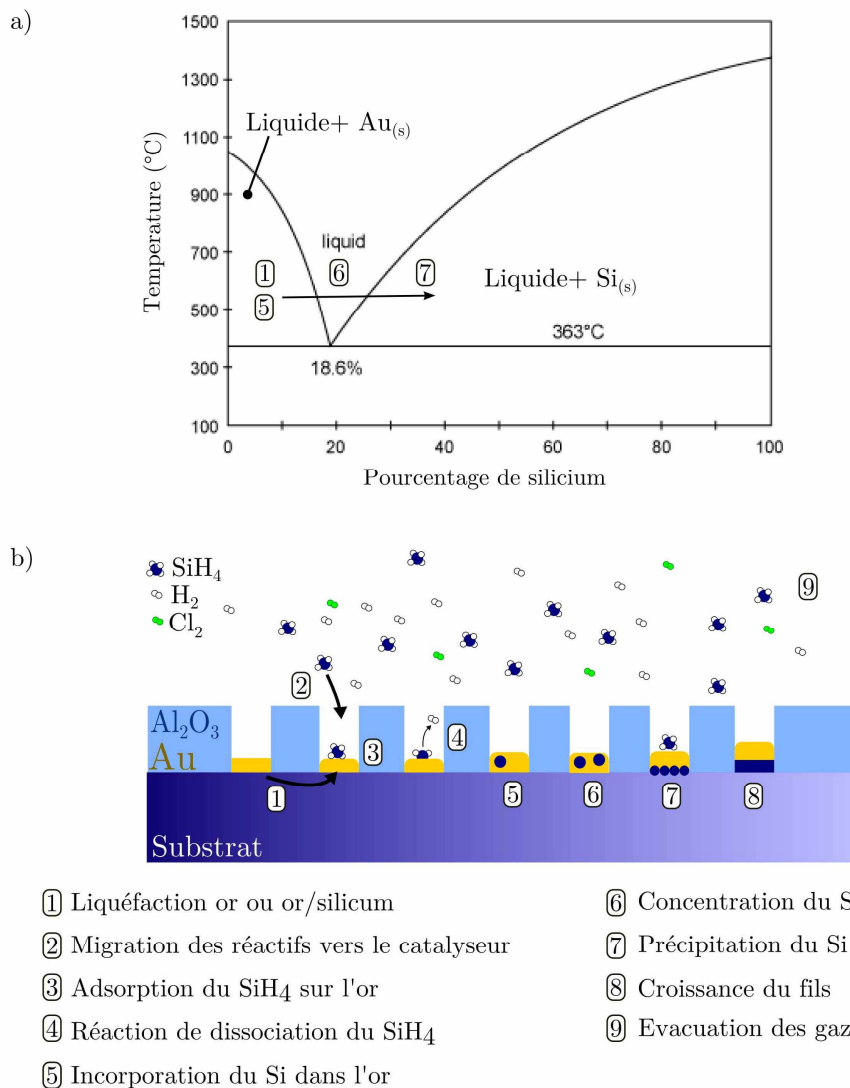


Figure 70 : La croissance de fils de silicium par la méthode VLS, a) diagramme de phase or/silicium, b) schéma des réactions successives pendant la phase active de la croissance.

Le mécanisme dans le cas d'un catalyseur de cuivre est légèrement différent de celui décrit ci-dessus. Dans ce cas, nous utilisons un eutectique solide cuivre-silicium qui existe à la température de 467 °C. Les transitions de phase sont alors d'un solide vers un solide et le mécanisme est donc appelé vapeur-solide-solide. Le reste du mécanisme reste similaire.

5.2.3 Croissance des fils de silicium dans l'alumine

Nous utilisons la méthode VLS décrite au paragraphe précédent pour faire croître les fils de silicium dans l'alumine super-organisée. Bien que le procédé repose sur des mécanismes relativement simples, la maîtrise des conditions expérimentale de croissance demande un grand savoir-faire. Le laboratoire SiNaPS a acquis, au fil des projets une très grande expertise dans ce domaine. Nous nous sommes donc basé sur ces expériences précédentes pour l'optimisation de la croissance confinée, [103, 113, 183].

Les paramètres à ajuster sont :

- la température de la chambre : son rôle principal est de permettre l'eutectique, c'est-à-dire dans notre cas elle doit être au-dessus de 363 °C. Mais la température a également un rôle dans la vitesse de dépôt (vitesse typiquement entre 10^2 et 10^3 nm.min⁻¹ dans des conditions standards). En effet cette vitesse augmente exponentiellement avec la température, [185, 186]. La température influence également les migrations des espèces présentes. Par exemple, dans notre cas, elle peut permettre une meilleure migration du silane vers l'or. En effet, comme il s'agit d'une croissance confinée dans des pores de grand rapport d'aspect, la migration des espèces est plus délicate que dans une croissance libre. Cependant, la migration concerne également le catalyseur d'or qui migre éventuellement en dehors des pores à partir d'une certaine température. Ceci entraîne la création de fils en dehors de l'alumine. Afin d'éviter ce phénomène, nous utilisons le di-chlore. Les molécules s'adsorbent à la surface de l'or et empêchent la migration de celui-ci sans affecter la croissance des fils. Nous avons déterminé qu'une température de 580 °C était un bon compromis.
- la pression totale dans la chambre, pour permettre le flux des gaz. Elle a été fixée à environ 3 Torr.
- les pressions partielles ou flux des gaz. Celui du gaz porteur H₂ détermine principalement le flux des gaz, il varie entre 1200 sccm et 1600 sccm. Celui du réactif, SiH₄, détermine essentiellement la vitesse des réactions. D'une manière générale, le flux était fixé à 50 sccm. Le flux de Cl₂ qui permet de contenir l'or dans le fond des pores est de 50 sccm pendant la montée en température et de 100 sccm pendant le dépôt. Enfin, certains réseaux de fils sont dopés pendant la croissance. Pour obtenir un fort dopage de type P, nous injectons du diborane, B₂H₆, avec un rapport de flux par rapport au flux de silane de 4.10^{-3} . Pour obtenir un fort dopage de type N, nous incorporons de la phosphine PH₃, avec un rapport de flux de 3.10^{-3} .
- le temps de la croissance des fils dépend directement de la longueur désirée des fils et de la vitesse de croissance, qui elle-même dépend des autres conditions de croissance. Généralement la croissance dure 15 min.

De nombreux réseaux de fils sont réalisés dans les conditions décrites ci-dessus en utilisant l'alumine super-organisée sur un substrat <100>. Tout comme pour l'alumine nanoporeuse, les réseaux de fils sont de période, de diamètre et de hauteur variables et déterminés

par l'alumine. Nous présentons sur la Figure 71, deux exemples de réseaux crûs dans l'alumine, en a) un réseau de fils de période 100 nm et en b) de période 250 nm. Nous pouvons observer une croissance des fils et une organisation parfaite de ceux-ci, grâce à l'utilisation de l'alumine. Cependant, nous pouvons observer des dépôts au-dessus de l'alumine, ou même des fils qui ont poussé en dehors de la matrice. Le traitement de ces défauts ainsi que d'autres traitements post-croissance sont décrits au paragraphe suivant.

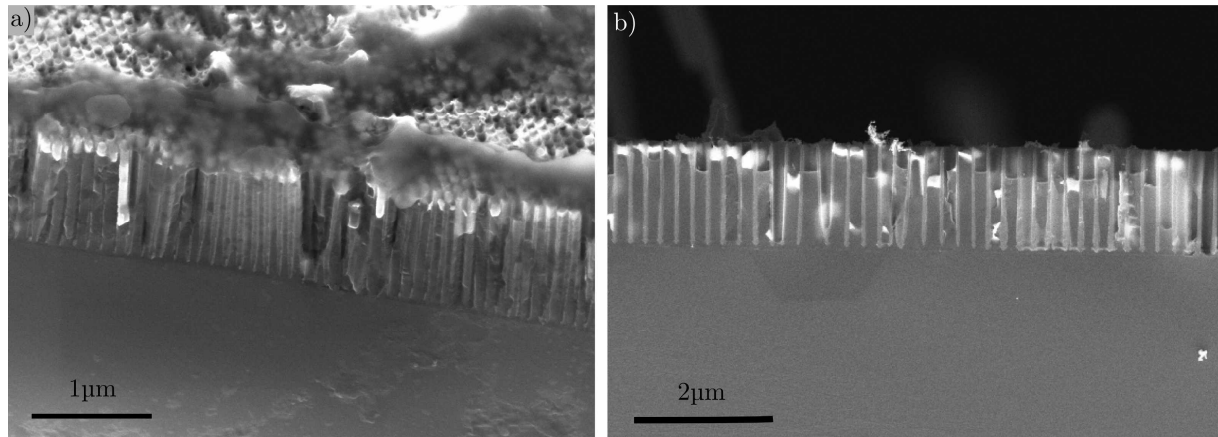


Figure 71 : Image MEB de réseau de fils de silicium crûs dans l'alumine super-organisée, a) période 100 nm diamètre 70 nm et hauteur environ 1400 nm, b) période 250 nm, diamètres 180 nm et hauteur 1280 nm.

5.2.4 Traitements post-croissance

Les réseaux de fils réalisés par croissance VLS peuvent nécessiter des traitements post-croissances. Ces traitements consistent d'une part, à éliminer les dépôts ou les croissances de fils de silicium présent au-dessus de l'alumine, comme c'est visible sur la Figure 71 a) ; d'autre part à retirer le catalyseur d'or et l'alumine. L'objectif de ces étapes est d'obtenir un réseau de fils le plus régulier possible.

Pendant la croissance, lorsque les fils atteignent le haut des pores de l'alumine, l'or n'est plus contraint par la forme des pores. Il prend alors sa forme standard, c'est-à-dire en forme de goutte hémisphérique. Le diamètre de l'or est donc supérieur aux diamètres des pores de l'alumine et il dépend de l'épaisseur du dépôt initial d'or. Ainsi, il arrive régulièrement que l'or soit en telle quantité qu'il coalesce avec l'or des pores voisins. De ce fait, pour certaines croissances, des fils de diamètres énormes, ou même des dépôts 2 dimensions (film) apparaissent au-dessus de l'alumine. Un exemple d'un tel phénomène est présenté sur la Figure 72 a). Afin d'éviter cela, nous pouvons décider d'arrêter la croissance bien avant l'arrivée des fils en surface de l'alumine. Cependant cela signifie que l'on ne bénéficie pas de l'entière hauteur de l'alumine et que la taille des fils est largement diminuée. De plus la vitesse de croissance des fils n'est pas nécessairement la même dans tous les pores : nous pouvons observer ce phénomène sur la Figure 72 a), les fils à l'extrémité droite de l'image ont déjà atteint le haut de l'alumine, alors que les autres fils sont encore à une centaine de nanomètre du haut de l'alumine. Nous ne pouvons donc pas garantir l'absence totale de croissance de fils au-dessus de l'alumine en arrêtant la croissance avant que les fils n'atteignent le haut de l'alumine.

De ce fait, nous avons opté pour laisser la croissance atteindre le haut des pores de l'alumine, et ensuite, réaliser des traitements pour retirer les fils et le dépôt non catalytique 2 dimensions. Nous avons donc mis au point une technique que nous avons qualifié de planarisation des fils puisqu'elle permet d'obtenir un champ de fils de hauteur homogène et égale à la hauteur initiale de l'alumine.

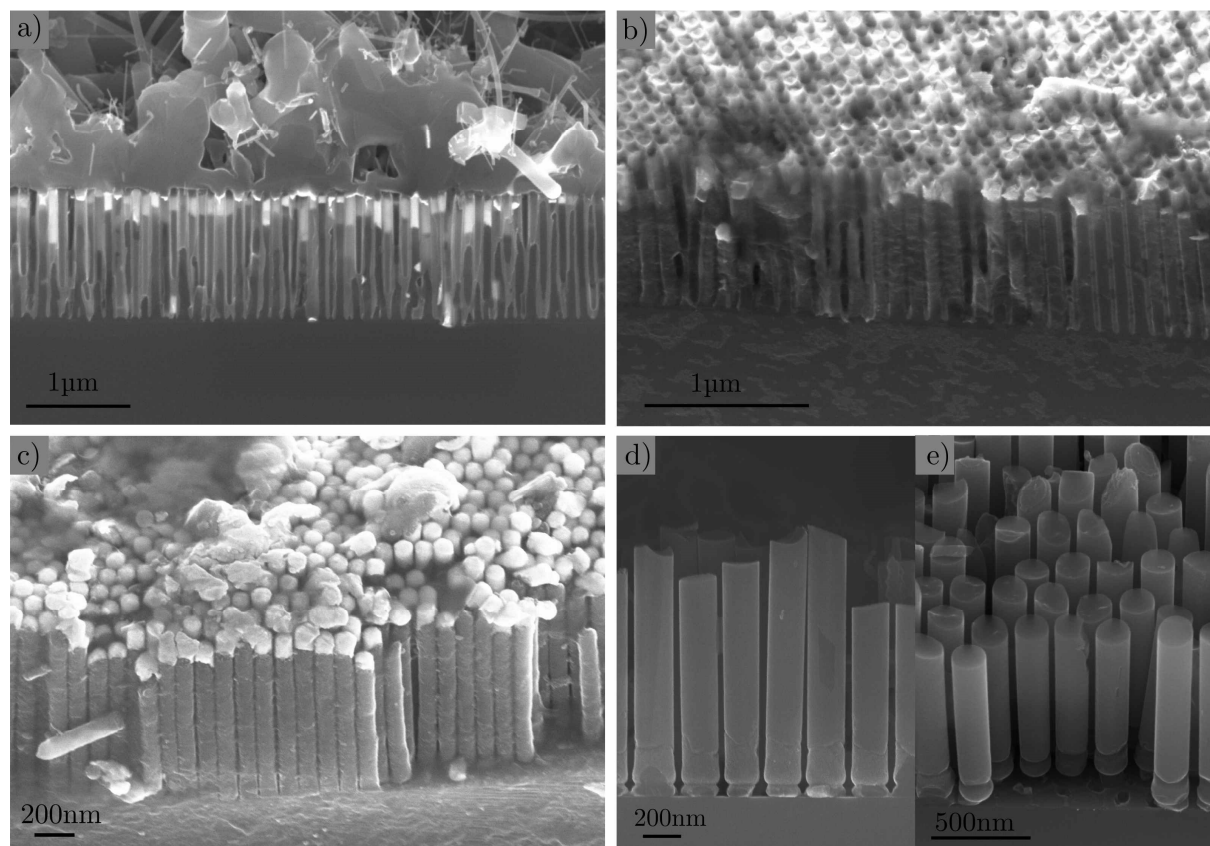


Figure 72 : Image MEB des différentes étapes de traitements des réseaux de fils de silicium après croissance par CVD, a) après la croissance et sans traitement, b) après la gravure plasma des fils et du film au-dessus de l'alumine, c) après la dissolution de la matrice d'alumine, d) et e) après retrait de l'or.

Ainsi, après avoir effectué une croissance longue des fils, nous cassons les plus grands fils hors de l'alumine par un bain ultra-son de 5 min. Puis nous dissolvons l'or présent sur le dépôt hors alumine par un bain d'I₂-KI, connu pour ses propriétés de dissolution efficace de l'or. Ensuite, nous gravons par plasma les fils et la couche non catalytique à 2 dimensions apparente en surface. Le plasma utilisé est à base de SF₆. Ce plasma est maintenu longtemps (pendant un temps $t=40$ s), pour permettre de graver la totalité du silicium présent en surface de l'alumine. La matrice d'alumine et la présence de résidu de catalyseur d'or en surface de la plupart des fils (cf. Figure 72 a), permet de les protéger de la gravure plasma. Ainsi, nous obtenons un réseau de fils de hauteur homogène sans fils et film de silicium au-dessus de l'alumine, tel celui présenté sur la Figure 72 b).

Nous pouvons ensuite réaliser deux étapes de traitement des fils selon les besoins des applications. Ainsi, les fils peuvent être libérés de la matrice d'alumine par gravure chimique dans un bain HF à 1 %. L'image c) de la Figure 72 présente un échantillon de fils de silicium sans la matrice d'alumine.

Enfin, nous pouvons retirer le catalyseur d'or par dissolution dans un bain d'I₂-KI. Nous obtenons alors un réseau de fils sans alumine et sans catalyseur tels ceux présentés sur la Figure 72 d) et e). Nous avons donc réussi à obtenir au réseau hexagonal de fils par croissance VLS confinée dans l'alumine et sur un substrat <100>. Les étapes post-anodisation permettent de libérer les fils de leur matrice et du catalyseur d'or.

5.3 Analyses structurales et de composition

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'analyse structurale des réseaux de fils réalisés par la technique de croissance VLS confinée dans l'alumine. Notamment, la composition des fils et leur structure (diamètre, réseau, homogénéité, etc.) sont analysées.

5.3.1 Composition des fils

En premier lieu, nous souhaitons vérifier la composition chimique des fils crûs par VLS. Nous utilisons une caractérisation spectroscopique simple : l'analyse dispersive en énergie (*energy dispersive spectroscopy*, EDS). Un faisceau d'électron à haute énergie est focalisé sur l'échantillon, les atomes du matériau sont alors excités. La technique repose sur l'analyse des rayonnements issus des désexcitations des atomes. En effet, puisque chaque atome possède des spectres de rayonnements différents nous pouvons remonter à la composition des matériaux.

Nous réalisons ici une cartographie d'une coupe d'un échantillon de fils de silicium avec l'alumine et le catalyseur d'or. La spectroscopie est réalisée sous faisceau MEB, à une tension de 5 kV et une distance de travail de 7 mm. Nous cartographions la présence d'or, de silicium, d'aluminium et d'oxygène. L'image de la zone analysée et les différentes cartographies sont présentées sur la Figure 73. Nous présentons également sur la Figure 73 f) un balayage linéaire de la présence d'aluminium, de silicium et d'oxygène.

Nous pouvons clairement observer la présence principalement de silicium sur le substrat et les fils. La zone au-dessus des fils est principalement composée d'or. Nous voyons également l'or des fils situé derrière les fils du premier plan. De plus, nous observons la présence d'aluminium et d'oxygène entre les fils et devant le fil central (en retrait par rapport aux fils voisins). Sur le balayage linéaire, nous observons parfaitement l'alternance de la présence du silicium, suivit de la présence d'aluminium et d'oxygène.

Ces analyses spectroscopiques nous permettent de confirmer la composition des fils de silicium et du cluster en haut des fils d'or. Le procédé de fabrication est donc validé concernant la composition des fils.

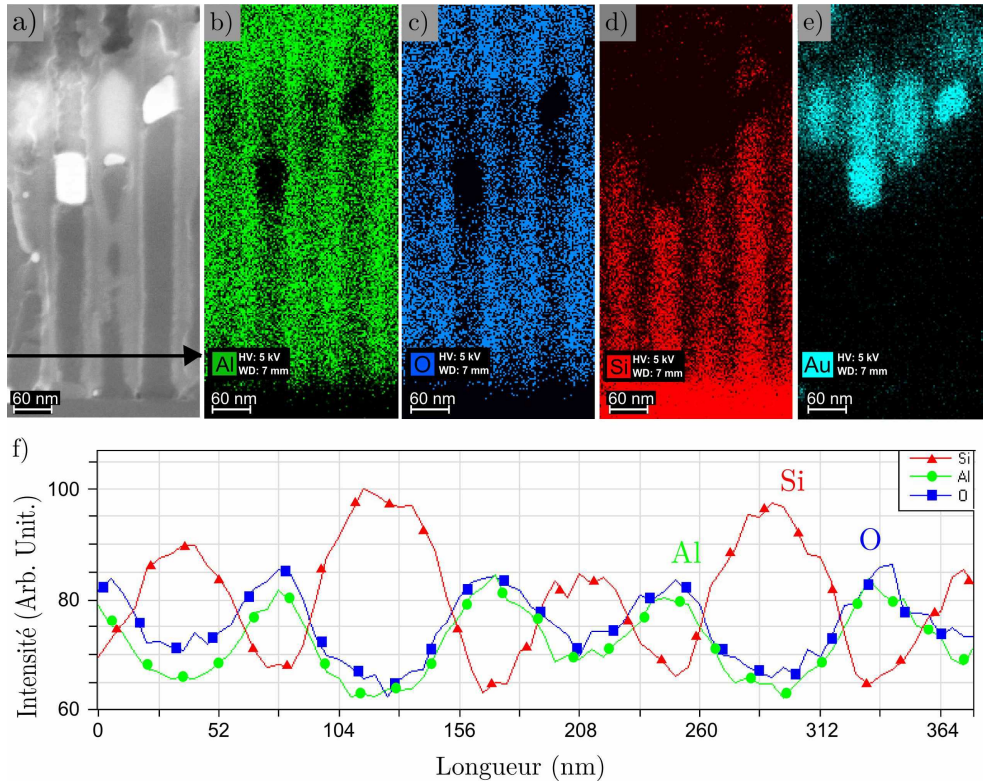


Figure 73 : Analyse spectroscopique dispersive en énergie d'une coupe d'échantillon de fils de silicium avec la matrice d'alumine et l'or, a) image MEB de la zone cartographiée, b) cartographie de l'aluminium, c) de l'oxygène, d) du silicium, e) de l'or, f) scan linéaire de la présence d'aluminium, de silicium et d'oxygène. Image publiée dans l'article [11].

5.3.2 Caractérisation des réseaux

Dans cette partie, nous étudions la structure du réseau de fils. Nous comparons donc les réseaux de fils obtenus grâce à la technique de croissance confinée dans l'alumine super-organisée avec d'autres techniques de croissance VLS de fils :

- la croissance à partir de colloïdes d'or, déposés sur un substrat par électro-migration.
- la croissance à partir du dé-mouillage d'un film d'or (un film d'or est évaporé sur le substrat ; par effet de la chaleur, le film évolue en clusters d'or repartis à la surface de l'échantillon).
- la croissance confinée par une alumine issue de la double anodisation.

Nous comparons dans un premier temps le taux d'organisation du réseau final. Les croissances avec les colloïdes et par dé-mouillage ne permettent pas d'obtenir un quelconque ordre, ces techniques sont donc écartées de la comparaison réalisée ici. Afin de pouvoir quantifier le degré d'organisation, nous utilisons le paramètre I/σ (décrit au paragraphe 3.4.2), dont une valeur haute traduit une meilleure organisation. Les mesures ont été faites sur les transformées de Fourier d'images de matrice d'alumine. Nous présentons les résultats obtenus dans le Tableau 18. La valeur d' I/σ de l'alumine super-organisée est plus de 13 fois supérieures à celle de la double anodisation. L'utilisation de l'alumine super-organisée a un effet drastique sur l'organisation des pores, c'est donc un avantage de cette technique par rapport aux autres techniques de croissance VLS.

Forme du catalyseur d'or :	Colloïdes	Dé-mouillage	Dépôt dans l'alumine de double anodisation	Dépôt dans l'alumine super-organisée
I/σ	-	-	2,3	31,7
Densité (cm^{-2})	$1,8 \cdot 10^8$	$7,75 \cdot 10^9$	10^{10}	$9 \cdot 10^9$
Ecart type des diamètres (moyenne) en nm	7,9 (79)	16,9 (59,3)	11,8 (60)	4,5 (85,9)

Tableau 18 : Comparaison des réseaux de fils crûs par la méthode VLS selon la forme du catalyseur or.

De la même façon que le taux de remplissage moyen des pores par le catalyseur d'or avait été analysé au paragraphe 5.2.1, nous désirons maintenant connaître le taux de remplissage des pores par les fils de silicium. Pour effectuer cette mesure, nous utilisons l'analyse automatique du logiciel *ImageJ* à partir d'images prises en vue de dessus, dont deux exemples sont présentés sur la Figure 74. Le résultat est un taux moyen qui varie entre 75% et 79 % par rapport au nombre total de pore de l'alumine. Les zones de non croissance existent donc. Elles sont en grandes parties dues à l'absence de dépôt dans ces pores (taux de remplissage du catalyseur de 85 %). Cependant, il existe également des zones où le dépôt d'or est effectif mais où la croissance est absente. Les raisons de ces défauts ne sont pas bien identifiées. Il est possible qu'il y ait des défauts dans la migration des espèces pendant la croissance, où les fils voisins de ces pores grandissent plus vite (du fait d'un dépôt d'or plus ou moins important) et obstruent le pore, bloquant ainsi toute croissance dans celui-ci. D'une manière générale, pour augmenter ce taux, il faudrait maîtriser encore mieux le dépôt du catalyseur et l'interface or-substrat.

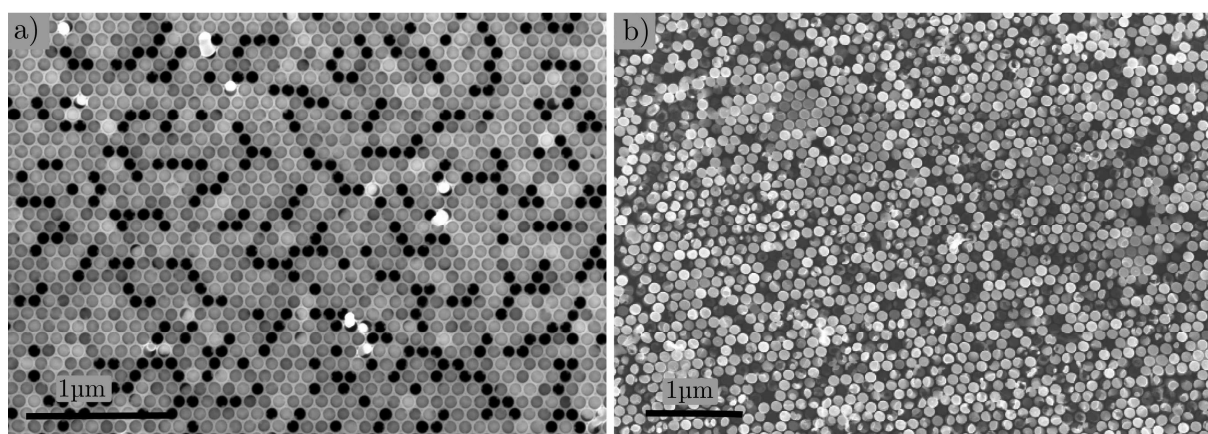


Figure 74 : Image MEB en vue de dessus de champs de fils, a) avec l'alumine, b) sans l'alumine.

Bien qu'il ne soit pas de 100 %, les résultats du taux de remplissage des pores sont très positifs, ainsi l'homogénéité de la croissance est très grande et donc satisfaisante. Ces taux de remplissage nous permettent d'obtenir des densités de fils très grandes de plus de $9 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ pour un réseau de fils de période 100 nm, légèrement au-delà des $1,8 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ de la croissance CVD par colloïdes et équivalent au cas du dé-mouillage d'un film d'or dont la densité est de $7,75 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$, [187] et de la double anodisation 10^{10} cm^{-2} . Pour plus de clarté,

ces résultats sont réunis dans le Tableau 18. Nous avons calculé que l'augmentation du taux de remplissage à 100 % pourrait permettre d'atteindre un taux record de densité de $1,15.10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

Enfin, nous comparons les dispersions en diamètre des réseaux de fils. Grâce encore une fois, au logiciel *ImageJ*, nous mesurons l'ensemble des diamètres des fils pour chaque type de croissance, puis nous calculons le diamètre moyen et l'écart type de la série. Les écarts types sont présentés dans le Tableau 18. Nous pouvons voir que les croissances par dé-mouillage et par l'alumine de double anodisation, ne permettent pas d'avoir une faible dispersion. En revanche, les fils issus des colloïdes et de la double anodisation présentent un très faible écart type (respectivement 7,9 et 4,5). Afin de vérifier si ces diamètres sont conservés du haut en bas des fils dans le cas de la croissance confinée dans l'alumine super-organisée, nous observons les images MEB en coupe des réseaux de fils. Nous présentons un réseau de fils obtenus avec de l'alumine dont l'électrolyte est l'acide oxalique sur l'image a) de la Figure 75 et l'acide phosphorique sur l'image b).

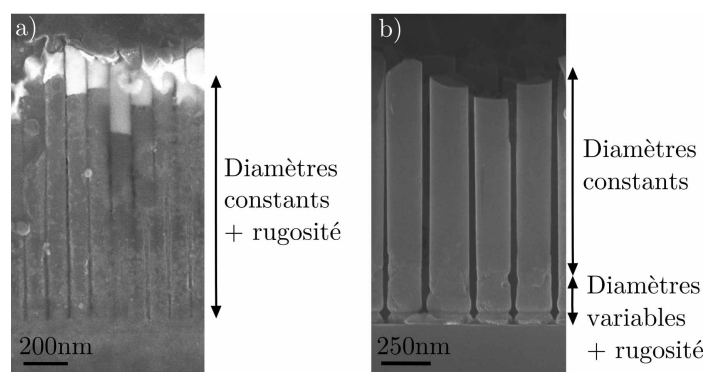


Figure 75 : images en coupe de réseaux de fils obtenu dans l'alumine issu d'anodisation a) par l'acide oxalique et b) par l'acide phosphorique.

Nous observons des diamètres parfaitement constants du haut en bas pour les fils issus d'une croissance dans l'alumine produite avec l'acide oxalique. Cependant, pour ces réseaux, les fils sont relativement rugueux, du fait de la rugosité de l'alumine elle-même. Lorsque l'acide phosphorique est utilisé, nous n'observons pas de rugosité des fils : ils sont parfaitement lisses. Les diamètres des fils sont constants sur la majeure partie de l'alumine, puis varient légèrement au niveau du substrat. Ceci est caractéristique de l'alumine obtenue dans ces conditions : à l'approche du substrat, les conditions d'anodisation sont différentes et créées cette forme typique. Globalement, les diamètres de fils sont donc conservés sur la majeure partie de l'épaisseur des fils.

Pour les fils issus de la croissance confinée dans l'alumine super-organisée, nous avons prouvé ici que chacun des facteurs de l'organisation, de la densité ou de la dispersion en diamètre sont parmi les meilleurs comparés aux trois autres techniques de croissance VLS. Nous pouvons donc en conclure que l'utilisation de cette technique permet d'améliorer globalement, les caractéristiques structurales des réseaux de fils.

5.3.3 Mesures GISAXS sur les réseaux de fils

Des mesures GISAXS ont été effectuées au synchrotron ESRF (les détails du montage de la ligne BM02 sont présentés au chapitre 4). Nous observons ici un réseau non pas de

pores, mais de fils de silicium crus dans la matrice d'alumine super-organisée. D'après le théorème de Babinet, la diffusion par rayon X d'un réseau de pores ou de fils de même morphologie sera identique. En effet, c'est la différence d'indice qui compte et non la présence ou non de matière. Nous avons effectué ces mesures dans le but de comparer la structure de la matrice avec les fils fabriqués par croissance confinée. De plus, l'ensemble des mesures ayant été réalisé en ex situ nous avons pu utiliser une énergie du faisceau plus basse (8 keV) que lors des mesures in situ sur la ligne SIXS. Ainsi avec ces optimisations la caméra a pu être placée à 5 m environ de l'échantillon en étant dans la même cabane expérimentale que l'échantillon et beaucoup moins de tiges sont coupées contrairement aux mesures réalisées au synchrotron SOLEIL. Nous avons étudié deux échantillons, un dont la matrice possède une période 250 nm et un second ayant une matrice de période 100 nm.

Comme pour l'alumine nano-poreuse, nous mesurons les diffusions selon l'angle d'incidence μ . Les résultats sont présentés dans le Tableau 19. Les images de diffusions apparaissent exactement aux mêmes angles, et pour des distances inter-tiges équivalentes que pour l'alumine nano-poreuse. Ils sont donc identiques à la diffusion de leur matrice. Par ailleurs, nous observons même plus d'angle où la diffusion existe que pour les mesures précédentes. Ces angles sont probablement les plans supérieurs à ceux cité précédemment (qui étaient certainement coupés par le tube dans l'expérience réalisée au synchrotron SOLEIL). Ce grand nombre de tiges traduit une organisation de très grande qualité, similaire à celle de la matrice.

	Théorie		Echantillon	
	Angle théorique	Distance (nm)	Angle (°)	Distance (nm)
(1 0 0)	0	227,8	0	234
			8,2	35,6
(1 5 0)	10	40,9	10	41,6
			12,2	50,5
(1 3 0)	14	63,2	15,6	32,2
(1 2 0)	20	86,1	19,1	85,9
			21,5	26,5
(1 4 0)	23	49,7	24,5	32,7
(1 1 0)	30	131,5	30	128,8

Tableau 19 : Relevé des diffusions existantes pour le réseau de fils, Comparaison des angles μ théoriques et relevés et les distances inter-tiges (en nm).

De plus, l'avantage de ce montage est que les images ne sont pas coupées selon q_y et q_z . Ainsi sur les images GISAXS des (1 0 0) et (1 1 0) et leurs coupes selon q_y , présentées sur la Figure 76, nous observons un très grand nombre de tiges (respectivement 18 tiges et 5 tiges).

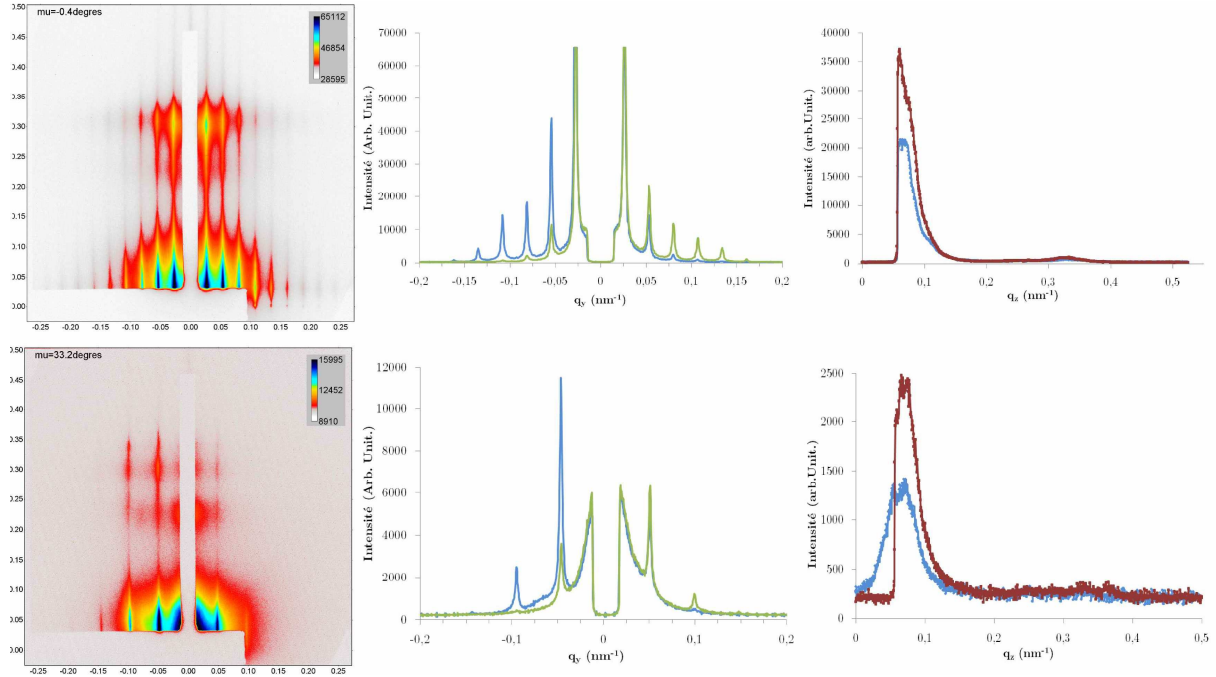


Figure 76 : Image de diffusion d'un réseau de fils de silicium crus dans l'alumine super-organisée, images correspondant au plan (1 0 0) (haut) et (1 1 0) (bas) et les coupes selon q_y et q_z des tiges.

Nous présentons également les coupes de ces tiges de diffusion selon l'axe q_z , présenté sur la Figure 76. Contrairement aux images obtenues avec l'alumine, nous n'observons pas de franges de Kiessig. Ceci traduit que l'uniformité selon l'axe z de l'échantillon est insuffisante pour que ces franges apparaissent.

5.3.4 Conclusion sur la structure des fils

Grâce à la technique de caractérisation EDS, nous apportons ici la preuve de la composition en silicium des fils. De plus le MEB et la technique GISAXS nous permettent d'observer les qualités structurales exceptionnelles des réseaux crûs dans l'alumine super-organisée. En effet, l'organisation hexagonale est sans défaut, les densités des fils sont parmi les plus élevées et les diamètres des fils sont constants sur toute la surface de l'échantillon et sur la majeure partie de la hauteur des fils. Ces mesures sont la preuve des nombreux intérêts de l'utilisation de matrices d'alumine super-organisée pour la croissance de réseau de fils de silicium.

5.4 Mesures cristallines des fils

Dans cette partie nous nous intéressons aux propriétés cristallines des fils de silicium. Notamment, ces fils ayant été réalisés par croissance VLS sur un substrat de silicium $\langle 100 \rangle$, nous désirons vérifier si les fils ont poussé en épitaxie avec le substrat, s'ils ont une orientation $\langle 111 \rangle$ (orientation préférentielle de croissance des fils de silicium) ou s'ils ont une autre cristallinité.

5.4.1 Analyses TEM

Les premières analyses ont été effectuée avec un microscope électronique par transmission (*transmission electron microscopy*, ou TEM). Cette technique permet

notamment de vérifier la qualité cristalline des fils et de visualiser leurs orientations cristallines. Les mesures TEM ont été réalisées ici sur des fils issus de la croissance VLS confinée dans une matrice de double anodisation. En effet, ces mesures étant complexes, nous n'avons eu qu'un accès limité en nombre d'échantillons (mesures partagées avec L. Dupré et réalisée par Angélique Letrouit Lebranchu). Néanmoins, nous pouvons directement transposer les observations faites ici à nos réseaux de fils hautement organisé, en effet, les conditions de croissance sont les mêmes dans les deux cas.

Nous présentons sur la Figure 77 a) une image TEM d'un fil de silicium cru sur un substrat $\langle 100 \rangle$ dans une matrice de double anodisation de période 100 nm (réalisée avec l'acide oxalique). L'or toujours présent en haut du fil de silicium permet de repérer le haut du fil. Nous observons un fil avec beaucoup de contraste et une rugosité relativement importante. L'aspect rugueux du fil dépend directement de la rugosité de la matrice d'alumine dans laquelle le fil a poussé. Comme nous l'avons décrit dans le paragraphe 5.3.2, nous avons généralement observé que l'alumine réalisée avec l'acide oxalique formait des fils de silicium dont les parois sont plus rugueuses que l'acide phosphorique. La rugosité du fil de silicium provient donc de la matrice et plus précisément elle est liée à l'acide utilisé pour la réalisation de cette matrice.

Si nous réalisons une image TEM de ce fil en haute résolution, présentée sur la Figure 77 b), nous pouvons observer les plans cristallins du silicium. Le plan le plus « peuplé » étant le plan d'orientation $\langle 111 \rangle$; ce sont ces plans qui sont visibles sur l'image. Sur le zoom de cette image, et grâce également à la transformée de Fourier rapide de l'image, nous observons la direction de ces plans qui sont parallèles à la direction du fil. Le fil analysé ici est donc orienté $\langle 111 \rangle$. Au total, 8 fils provenant de deux échantillons ont été analysés et tous étaient orientés selon la direction $\langle 111 \rangle$.

Grâce à ces analyses, il semblerait donc que les fils poussent selon la direction de croissance préférentielle, la direction $\langle 111 \rangle$. Cette direction est préférentielle car c'est la direction qui présente le minimum d'énergie de surface, [188]. Les fils ne semblent donc pas en épitaxie avec le substrat qui est d'orientation $\langle 100 \rangle$.

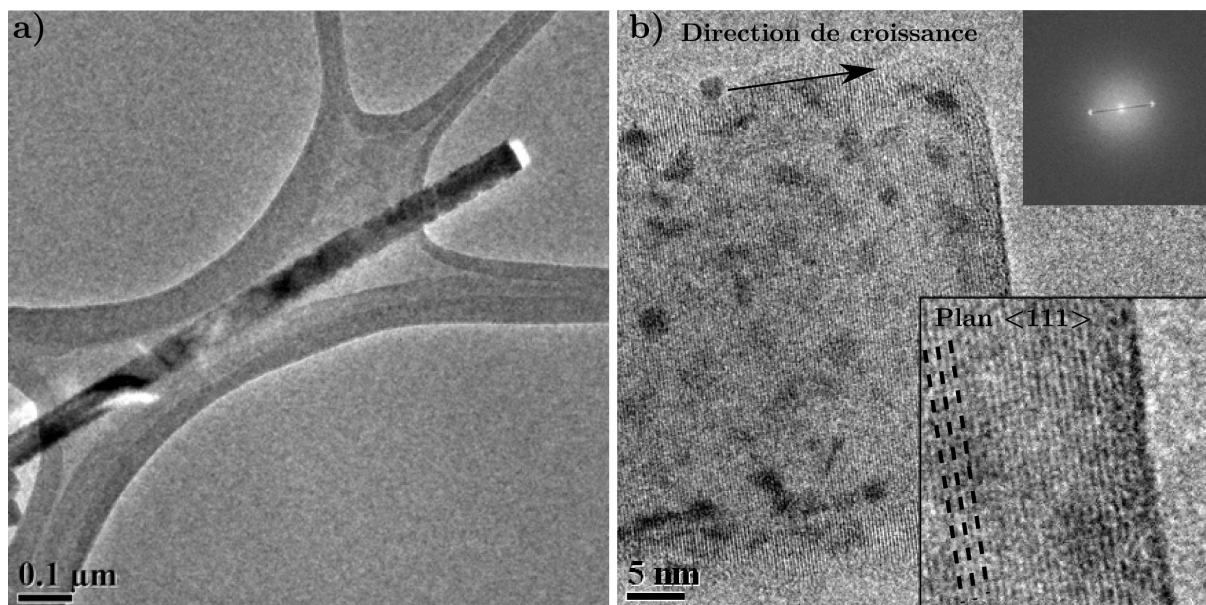


Figure 77 : Image TEM d'un fil de silicium fabriqué par croissance VLS dans une matrice d'alumine issue de la double anodisation, a) image globale du fil, b) image en haute résolution, et en insert, zoom et transformée de Fourier. Images tirées du rapport de thèse de L. Dupré.

5.4.2 Analyses en diffraction des rayons X

La cristallinité des fils a également été analysée par diffraction des rayons X en incidence rasante (*grazing incidence X-ray diffraction*, GIXD). L'avantage de cette technique est de permettre une mesure statistique sur une grande surface d'échantillon, et donc sur un très grand nombre de fils. Ces mesures ont été réalisées au synchrotron ESRF. Ainsi, grâce à la puissance du faisceau X, nous pouvons récupérer du signal de diffraction à la fois du substrat et des fils.

Après avoir orienté l'échantillon selon la direction du substrat, nous observons le signal GIXD autour de la réflexion $(-4\ 4\ 0)$, à une énergie $E = 10,8\text{ keV}$. La figure de diffraction est présentée sur la Figure 78.

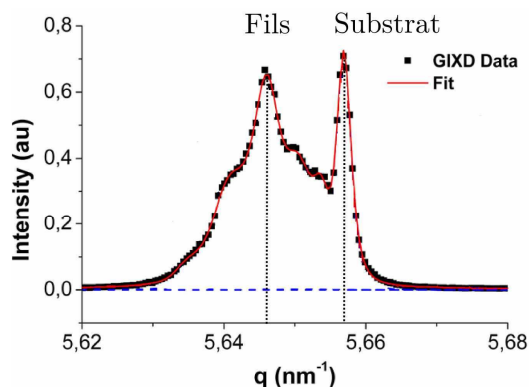


Figure 78 : Figure de diffraction des rayons X en incidence rasante d'une assemblée de fils fabriqués par croissance VLS dans une matrice d'alumine et sur un substrat orienté $\langle 100 \rangle$, tirée de l'article [113].

Nous pouvons clairement observer le pic de diffraction à $q = 5,657 \text{ nm}^{-1}$, correspondant à la diffraction $(-4 \ 4 \ 0)$. Ce pic est très fine et très intense, elle correspond donc à une organisation parfaite des plans cristallins. Nous attribuons donc ce pic à la diffraction par les plans cristallins du substrat. A côté de ce pic, nous observons un pic large (et composé de différentes contributions), ce pic est centré sur $q = 5,646 \text{ nm}^{-1}$. Il est attribué à la contribution des fils. En effet, plusieurs indices nous amène à cette conclusion, tout d'abord le fait que ce pic apparaisse à un q légèrement inférieur. Ceci signifie concrètement que les plans cristallins sont légèrement déformés par rapport au matériau dans son état « normal » (en tension dans cette direction). Cet effet semble logique pour les fils, qui ont été produits par croissance VLS dans une matrice (donc confinés) et qui peuvent donc avoir un paramètre de maille légèrement différent du même matériau massif « *bulk* ». La déformation a été estimée à $\Delta a/a = 1,9.10^3$, [113], De plus la présence de différentes contributions (pics satellites) peut être attribuée à la diffraction d'un réseau d'objets de même dimensions. Dans notre cas, nous avons un réseau de fils de diamètre constant, qui peut créer de tels effets de pics satellites. Ainsi, ce pic (ou cet ensemble de pics) est attribué à la contribution des fils.

La présence de deux contributions, l'une attribuée au substrat et l'autre attribuée aux fils nous permet de prouver qu'il existe des fils sur cet échantillon dont l'orientation est la même que le substrat. En effet, si tel n'était pas le cas, il n'y aurait pas de contribution des fils dans cette zone. Nous apportons donc ici la preuve que certains fils poussent selon la direction $\langle 100 \rangle$, et donc en épitaxie avec le substrat. Le réseau de fils contient donc des fils en épitaxie.

5.4.3 Conclusion sur la cristallinité des fils

Nous avons présenté ici deux techniques qui permettent d'observer la cristallinité des matériaux. Ces deux techniques donnent les mêmes conclusions sur le silicium qui compose les fils : il est effectivement cristallin. La technique de production présentée dans ce chapitre, permet donc non seulement de produire des fils de silicium dont l'organisation est hexagonale parfaite, et dont l'homogénéité des caractéristiques est également de grande qualité, mais aussi, nous savons maintenant que ces fils sont cristallins et certains sont en épitaxie sur le substrat.

Les conclusions des deux techniques diffèrent cependant à propos de l'orientation de ces fils. L'une, l'analyse TEM, tend à prouver que ces fils sont orientés selon la direction $\langle 111 \rangle$. L'autre, la technique GIXD, prouve l'existence de fils orientés selon la direction $\langle 100 \rangle$, donc en épitaxie sur le substrat. Ces deux conclusions qui semblent en opposition, ne sont pour autant pas incompatibles. En effet, il est très probable qu'en réalité, les fils existent sous les deux orientations en même temps sur le substrat. La mesure uniquement de fils d'orientation $\langle 111 \rangle$ avec le TEM serait due au hasard du choix des fils mesurés. Afin de prouver cette hypothèse, il serait intéressant d'effectuer ces mesures TEM sur un plus grand nombre de fils, afin d'avoir plus de chance d'en observer un dont la direction est $\langle 100 \rangle$. Une meilleure désoxydation du fond des pores (donc du substrat) avant le dépôt d'or est un axe de recherche qui pourrait permettre de limiter le nombre de fils qui ne sont pas en épitaxie. En effet la présence même infime d'oxyde à cet interface pourrait expliquer la formation de fils de silicium pas en épitaxie.

5.5 Mesures électriques

Nous désirons maintenant caractériser électriquement les assemblées de fils de silicium cristallins produites dans l'alumine super-organisée par VLS. Plus spécifiquement, nous allons utiliser le microscope à force atomique conducteur (C-AFM) pour caractériser un à un, les fils de silicium. Dans un premier temps, nous présenterons la technique utilisée, puis nous détaillerons les premiers résultats obtenus grâce à cette technique.

5.5.1 Technique d'AFM conducteur

Le microscope à force atomique conducteur (*conductive atomic force microscope*, C-AFM) est une technique basée sur le même fonctionnement que l'AFM standard ou le microscope à effet tunnel (scanning tunneling microscope, STM). Une pointe de dimension nanométrique (immobile – mode contact - ou vibrante – mode contact intermittent ou non contact) sonde la matière et plus précisément utilise ses interactions locales avec la surface de l'échantillon pour mesurer un relief ou une composition. L'AFM standard permet de mesurer en 3 dimensions la topographie de l'échantillon, le C-AFM est une version améliorée de cette technique qui permet en plus de sonder les propriétés électriques des matériaux de l'échantillon. En effet, le système est prévu pour pouvoir en même temps réaliser la mesure du relief en mode contact, mais aussi appliquer une tension sur l'échantillon et mesurer le courant collecté. De ce fait, au lieu d'utiliser une pointe standard en silicium, nous utilisons ici une pointe couverte d'un dépôt d'alliage métallique PtIr5 (afin qu'elle soit conductrice). En plus de ce mode « image » qui permet de réaliser des cartographies du relief et de la conductivité électrique, le C-AFM peut être utilisé en mode spectroscopique, c'est-à-dire où la pointe conductrice est posée sur l'échantillon et effectue des caractérisations telles les mesures $I(V)$.

Dans notre cas, nous désirons analyser les propriétés électriques d'un réseau de fils de silicium de dimension nanométriques et attachés à un substrat de silicium hautement conducteur. Le C-AFM est parfaitement adapté à ces mesures car la pointe AFM va pouvoir scanner la surface haute des fils pendant que la tension est imposée sur le substrat conducteur de silicium. Ainsi, nous allons pouvoir à la fois mesurer les fils conducteurs ou isolants (mesures statistiques sur les réseaux de fils) et réaliser localement des courbes $I(V)$ afin de sonder les propriétés électriques des fils plus en détails. Les détails des montages pour ces deux types de mesures sont présentés sur la Figure 79. L'ensemble de ces mesures ont été réalisées à l'Institut des nanotechnologies de Lyon, avec l'aide de Pr Brice Gautier et de son équipe. L'AFM utilisé est un AFM de la marque Bruker (anciennement Veeco) Dimension 3100, avec un module de C-AFM de même marque. L'AFM est placé dans une cage de Faraday afin d'éviter les perturbations extérieures pendant les mesures, l'atmosphère ambiante (température) est conservée constante.

Mode image :

En mode image, l'échantillon est sondé par la pointe solidaire d'un levier dont la déflection est gardée constante tout au long du balayage. De cette manière, la force appliquée sur la surface est gardée constante également. En même temps, une tension négative est appliquée sur l'échantillon. La tension appliquée sur l'échantillon est négative pour éviter les

problèmes d'oxydation qui peuvent survenir à des tensions positives importantes quand les mesures sont effectuées à l'air libre.

L'utilisation du C-AFM dans ce mode est cependant conditionnée par la qualité de la surface des échantillons. En effet, pour pouvoir mesurer le relief de l'échantillon, il ne faut pas que celui-ci soit trop abrupt afin que la pointe puisse « suivre » la surface de l'échantillon. Ainsi, un réseau de fils droits de hauteur environ 1500 nm est impossible à sonder. Nous préférons ce même réseau avec la matrice d'alumine entre les fils qui permet de limiter ce relief. Cependant, la pointe ne peut pas mesurer des fils qui sont trop éloignés de la surface de l'alumine (la pointe est trop grosse pour atteindre cette surface). Il faudra donc réaliser un réseau de fils qui affleurent à la surface de l'alumine nano-poreuse.

Mode spectroscopie :

En mode spectroscopie, nous devons d'abord localiser les zones d'intérêts grâce au mode image décrit ci-dessus. Ensuite, la pointe est positionnée sur cette zone et la tension est appliquée sur l'échantillon et nous mesurons le courant qui traverse le système. La tension du système peut varier entre -10 et 10 V, et il existe 4 calibres pour le détecteur de courant : 1 p.V^{-1} , 10 p.V^{-1} , nA.V^{-1} et 100 nA.V^{-1} . Selon l'échantillon, il faudra donc adapter ces deux paramètres.

Afin d'améliorer le contact entre la pointe AFM et le fil, il semble intéressant de conserver l'or de la catalyse de la croissance VLS présent en haut des fils. En effet, si la pointe se pose sur un cluster d'or, le contact électrique avec le fil est assuré. Il faut donc finalement, avoir un réseau de fils de silicium avec l'or qui affleure à la surface de l'alumine.

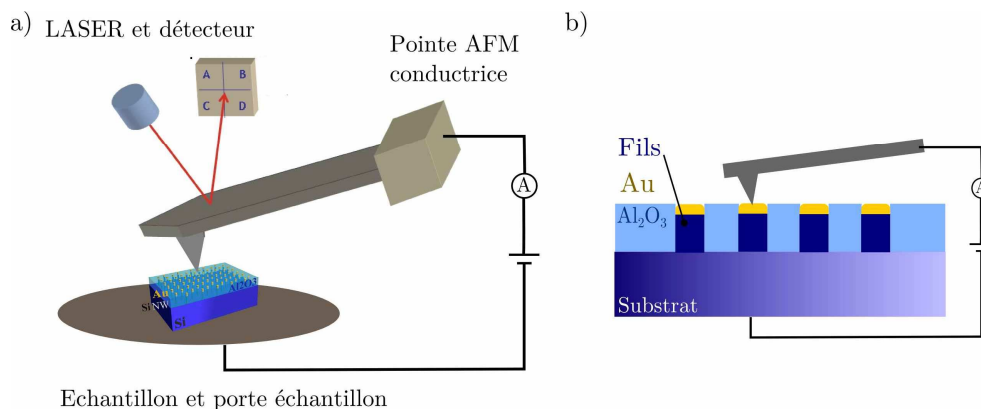


Figure 79 : Montage des mesures avec le C-AFM, a) montage général en mode image, b) montage en mode spectroscopie.

Si à première vue ces manipulations semblent relativement aisées, en réalité, des échantillons possédant les caractéristiques décrites ci-dessus ont été extrêmement délicats à réaliser. En effet, la technique de planarisation décrite au paragraphe 5.2.4 permet de limiter largement le relief, mais pas de retirer complètement les imperfections inhérentes à la méthode de fabrication. Ainsi, sur la majorité des échantillons mesurés, il restait des traces de catalyseur d'or en dehors de l'alumine qui ont nettement perturbé les mesures. Nous présentons sur la Figure 80 des images MEB d'un échantillon en vue de dessus et en coupe. Nous pouvons voir les défauts d'or en surface de l'échantillon. L'attaque par l'I₂-KI de cet or n'est pas envisageable, car le cas échéant tout l'or en haut des fils serait retiré en même

temps. De plus nous avons régulièrement eu des problèmes de densité des fils trop faible ou pas assez homogène sur l'ensemble de l'échantillon du fait de défauts pendant la croissance. De ce fait, le nombre d'échantillons mesurés est resté très limité et nous n'avons pas pu explorer tout ce que nous avions initialement envisagé. Néanmoins, nous avons su effectuer ces premières analyses et en tirer quelques informations qui sont décrites dans le paragraphe suivant. Ces premiers résultats pourront servir comme point de départ pour des études plus approfondies.

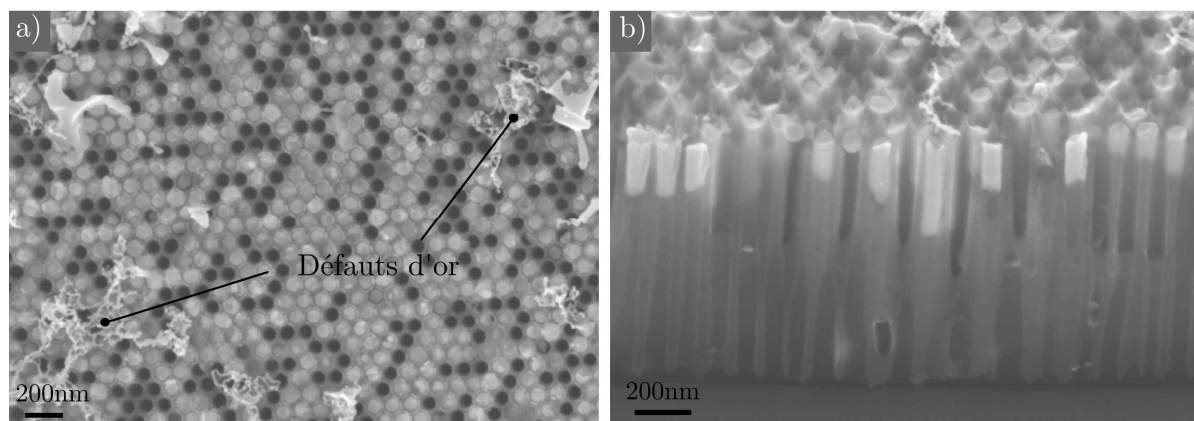


Figure 80 : Images MEB en vue de dessus a) et en coupe b) d'un échantillon de fils mesuré au C-AFM.

5.5.2 Présentations des premiers résultats

Nous présentons dans cette partie les mesures et analyses réalisées sur deux échantillons, l'un consiste en un réseau de période 100 nm de fils dopé P, le second possède une période de 250 nm de fils dopé P. Nous présentons des résultats concernant le relief de la structure (mode AFM), les mesures de sondage des propriétés électriques en C-AFM (mode image) et les spectres locaux $I(V)$ (mode spectroscopique).

Mode AFM :

Dans un premier temps nous analysons simplement la mesure du relief du réseau de fils dans l'alumine. Une image AFM en vue 3 dimensions de l'échantillon de période 250 nm est présentée sur la Figure 81 a). Nous observons très bien la structure de l'alumine poreuse en réseau hexagonal parfait. Cependant, malgré nos efforts dans la fabrication pour que les fils de silicium affleurent, les pores de l'alumine semblent vides. Ceci est confirmé par le profil en coupe présenté sur la Figure 81 b), il semble que même jusqu'à 100 nm de profondeur, la pointe AFM ne touche pas les fils. Nous nous trouvons visiblement ici dans une zone très peu dense en fils, ou dont les fils ne sont pas du tout affleurant à la surface de l'alumine. Par ailleurs, nous retrouvons bien les caractéristiques de l'alumine, une période de 250 nm et un diamètre mesuré de 80 nm.

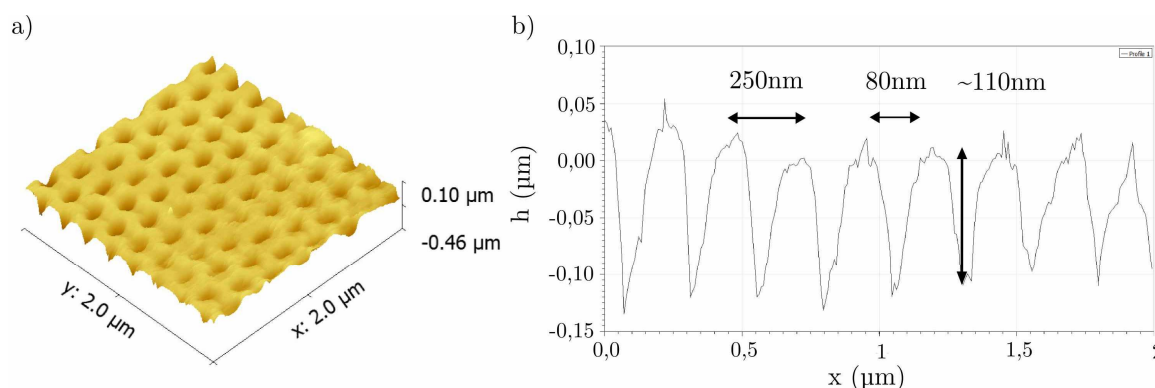


Figure 81 : Image AFM d'un échantillon d'alumine super-organisée avec un réseau de fils, période de 250 nm, a) vue en 3 dimensions du réseau, b) coupe selon l'axe x.

Du fait de ce problème de fils non affleurant ou de la densité de fils trop faible, nous avons dû balayer différents endroits sur les échantillons afin de trouver des zones où les mesures étaient possibles.

C-AFM, mode image :

Une fois que nous avons identifié une zone dans laquelle les fils affleurent, nous passons en mode image du C-AFM. Nous mesurons donc en même temps le relief, et la conductivité des matériaux en appliquant généralement une tension de -500 mV. Nous présentons sur la Figure 82 successivement la mesure de relief, la mesure de conductivité et enfin l'image de relief superposée à l'image de conductivité (en rouge). Nous présentons en a) le réseau de période 100 nm et en b) le réseau de période 250 nm. Sur l'échantillon a), l'image de relief est équivalente à celle présentée sur la Figure 81, à la différence que nous observons à certains endroits, des pores pleins donc très probablement avec des fils. Sur l'image de conductivité, les zones jaune clair sont celles qui ne conduisent pas (ou très peu) et plus la zone est foncée plus la conductivité est grande. Nous observons donc 3 zones de conductivité très haute, et plusieurs zones où la conductivité est moyenne (de faible surface). Lorsque l'on superpose ces deux images, nous pouvons observer que les zones de conductivité correspondent exactement à des pores de l'alumine qui nous semblaient pleins. Nous avons donc identifié quelques fils conducteurs sur cette image.

Nous avons observé aux cours de nos manipulations, que lorsque nous effectuons plusieurs passages à différentes tensions de la pointe AFM sur une même zone, les fils qui possédaient une faible conductivité passaient parfois à une conductivité beaucoup plus élevée. Plusieurs hypothèses ont été formulées pour expliquer ces différences, soit l'or n'est pas en bon contact avec le fil et le passage de la pointe permet de modifier localement ce contact (l'or migre ou les déchets en surface de l'or sont éliminés par la pointe). Une deuxième hypothèse est qu'il existe une faible couche d'oxyde à l'une des interfaces, qui claque lorsque la tension est suffisante. Quelque en soit la raison, la proportion de fils que nous avons pu mesurer comme conducteurs reste très faible par rapport au nombre de pores et donc de fils (sur l'image, 12 fils conducteurs pour 126 pores, soit un ratio de 9 %). Au vu des images MEB, ce faible nombre de fils conducteur mesurés est assez décevant et ne reflète certainement pas la concentration totale des fils conducteurs dans l'alumine. En effet, il est très probable que la pointe soit trop grosse pour atteindre certains de ces fils. Afin de

permettre des mesures de fils conducteurs plus importantes, nous avons réalisé ces mêmes mesures sur un échantillon de période plus grande (et donc de diamètre de fils plus grand).

Les images de relief et de conductivité sont réalisées dans des conditions équivalentes pour l'échantillon de période 250 nm, elles sont présentées sur la Figure 81 b). Cette fois, nous observons beaucoup plus de zones de conduction et la superposition confirme également qu'elles correspondent toutes à un ou plusieurs fils. Nous identifions maintenant 28 zones de conduction pour 58 pores de l'alumine, le ratio de fils conducteurs est donc presque de 50 %. De plus, nous constatons que certaines zones recouvrent plus qu'un seul pore ce qui signifie que ce ratio est légèrement sous-estimé. Ce recouvrement provient des défauts d'or en surface identifiés au paragraphe 5.5.1 sur la Figure 80.

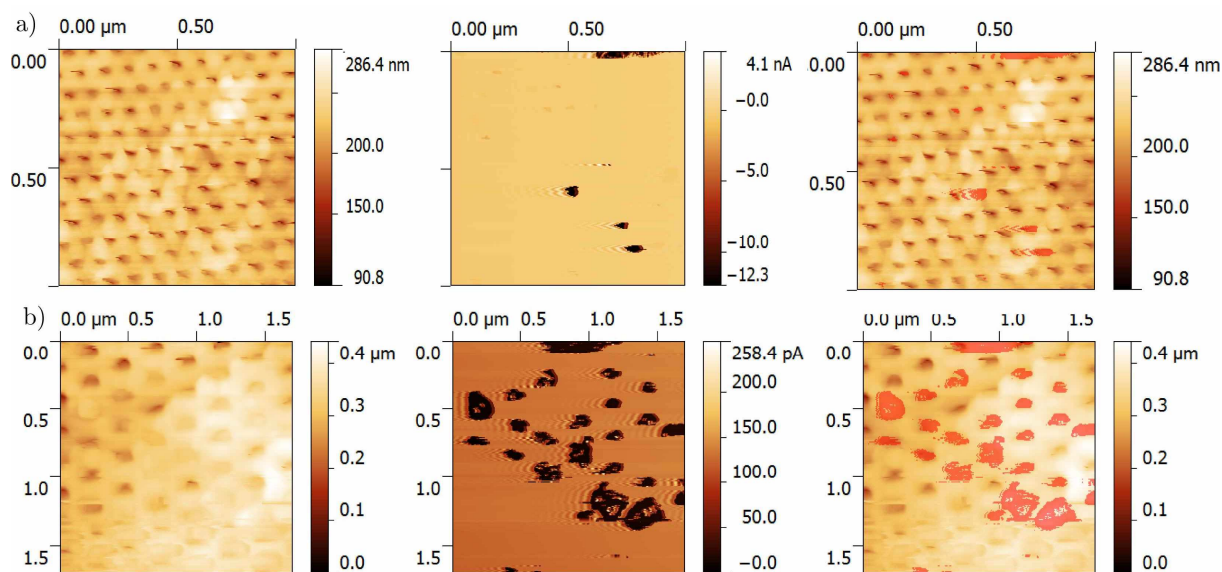


Figure 82 : Image AFM de relief, de mesures électrique, et superposition des deux images pour a) un échantillon de période 100 nm avec des fils dopés P, b) échantillon de période 250 nm de fils dopé P.

Que le ratio de fils conducteurs soit faible ou élevé, les mesures de conductivité reflètent une très grande conduction des fils de silicium. Les interfaces entre l'or, le fil et le substrat, ainsi que le matériau du fil semblent donc au premier abord de très bonne qualité électrique.

Mode spectroscopie :

Grâce au repérage des fils conducteurs effectué en mode image du C-AFM, nous pouvons mesurer des courbes $I(V)$ entre la pointe AFM et le support de l'échantillon. Une fois la pointe posée sur le cluster d'or en haut des fils, une rampe de tension est appliquée en sens croissant puis en sens décroissant et le courant est mesuré. L'avantage du C-AFM est qu'il est en mesure d'effectuer une succession de courbes à différents points de l'image AFM. Ainsi, nous pouvions envisager d'avoir une série de mesure $I(V)$. Cependant le temps de réaliser la capture de l'image relief + conductivité, l'échantillon dérive (décalage par rapport à l'image). Malgré toutes nos précautions (stabilisation de la température, anticipation du décalage, etc.) le positionnement précis de la pointe restait délicat. La majeure partie de nos mesures se sont donc révélées inutiles car la pointe touchait l'alumine non conductrice.

Les mesures ont été effectuées sur l'échantillon de période 100 nm et celui de période 250 nm. Nous présentons les courbes du courant et du logarithme du courant en fonction de la tension réalisée sur deux fils de l'échantillon de période 100 nm, Figure 83 a) et b) et sur un fil de l'échantillon de période 250 nm sur la Figure 83 c).

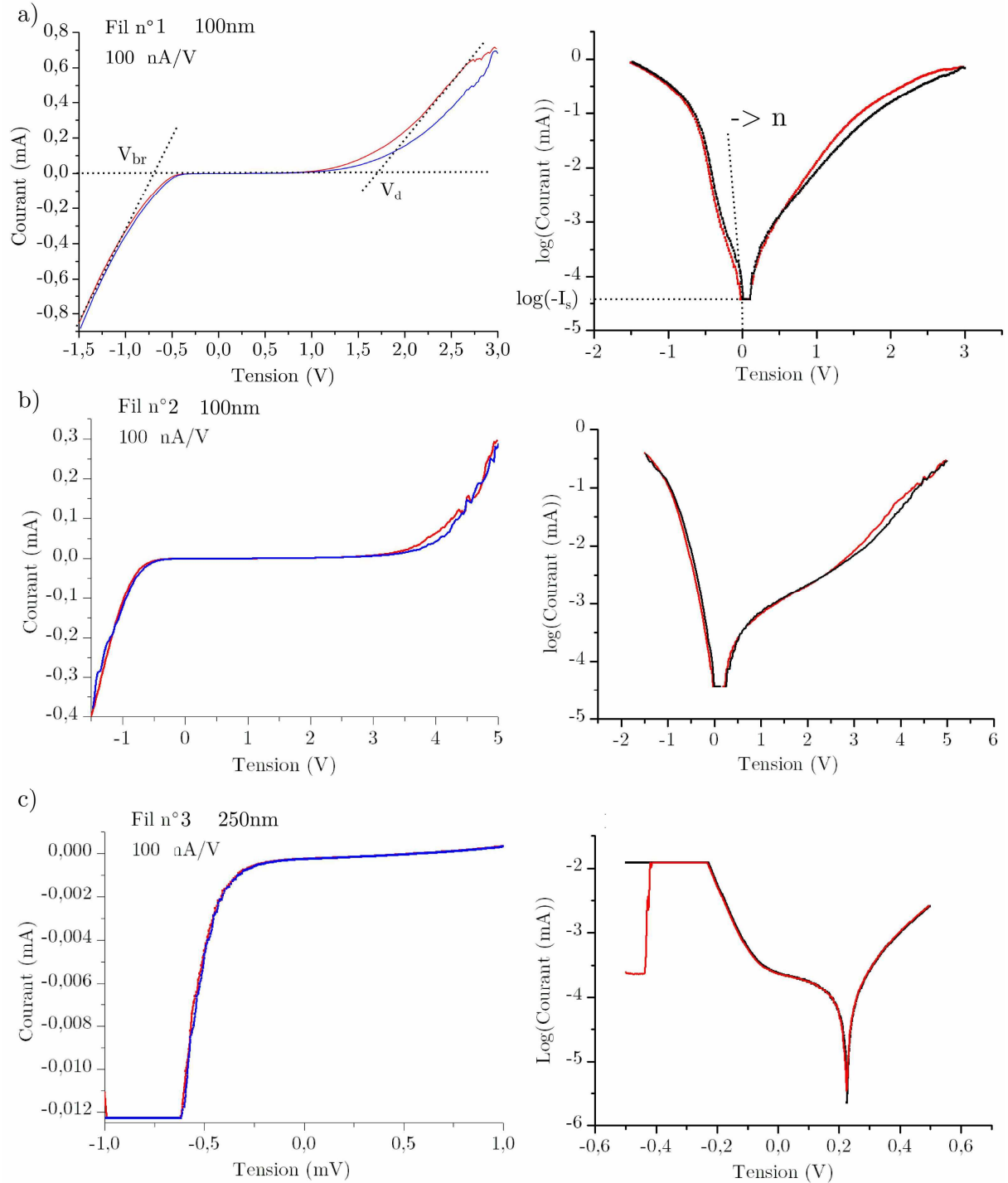


Figure 83 : Courbe du courant et du logarithme du courant en fonction de la tension pour les fils a) n°1 de l'échantillon de période 100 nm, tension comprise entre -1,5 et 3 V, b) n°2 de l'échantillon de période 100 nm, tension entre -1,5 et 5 V, c) du fil n°3 de l'échantillon de période 250 nm, tension entre -1 et 1 V. Le calibre du détecteur de courant est de 100 nA/V.

Toutes ces courbes ont une allure générale similaire (les axes de la tension ne sont pas aux mêmes échelles) : nous observons un comportement de diode. Nous pouvons notamment sur les courbes de courant en fonction de la tension mesurer graphiquement la tension de claquage ou « *breakdown* » V_{br} (tension inverse maximale de la diode) et la tension de seuil de la diode V_d (tension où la diode devient passante). Un schéma de cette mesure est présenté sur le graphe a) de la Figure 83, et les valeurs pour chacun des fils sont présentées dans le Tableau 20.

	V_{br} (V)		V_d (V)		$ I_s $ (mA)		n
	Courbe 1	Courbe 2	Courbe 1	Courbe 2	Courbe 1	Courbe 2	
Fil n °1 (100 nm)	-0,66	-0,72	1,66	1,88	$3,98.10^{-5}$		1,02
Fil n °2 (100 nm)	-0,84	-0,74	4		$3,80.10^{-5}$		1,57
Fil n °3 (250 nm)	-0,45		-		$2,26.10^{-4}$		1,05

Tableau 20 : Récapitulatif des mesures graphiques des valeurs de tension de claquage V_{br} , de tension de seuil de la diode V_d , courant de saturation I_s et facteur d'idéalité n des courbes présentées sur la Figure 83.

Les valeurs de tension de claquage sont relativement homogènes pour les deux fils de l'échantillon de période 100 nm, (variations autour de -0.75 V). En revanche nous observons une valeur de -0,45 V pour le fil du second échantillon. Cette valeur est cependant certainement sous-estimée du fait de la saturation du détecteur de courant (les valeurs de courant pour les tensions entre -0,6 et -1 sont manquantes). A l'opposé, les valeurs de V_d ne sont pas du tout équivalentes, en effet nous lisons (lorsque c'est possible) sur les courbes des valeurs qui varient entre 1,66 V et 4 V.

L'équation standard d'une diode relie le courant I et la tension V selon :

$$I = I_s \left(e^{\frac{Vq}{nkT}} - 1 \right) \quad (30)$$

Avec I_s le courant de saturation (courant de fuite lorsque la diode est bloquée), q la charge de l'électron, k la constante de Boltzmann, T la température et n le facteur d'idéalité. Grâce aux courbes de la Figure 83 qui présente le logarithme du courant en fonction de la tension, nous pouvons évaluer graphiquement la valeur du courant de saturation I_s (grâce à l'ordonnée à l'origine) et les facteurs d'idéalité n (grâce à la pente de la courbe et à l'équation 30). Ces mesures sont réunies dans le Tableau 20. En ce qui concerne le courant de saturation, les valeurs pour les fils du premier échantillon sont équivalentes, alors qu'elle est 10 fois plus grande environ pour le fil du second échantillon. Les facteurs d'idéalité, théoriquement de 1 pour une diode parfaite sont proche de 1 pour les fils n° 1 et 3, en revanche le fil n° 2 possède un facteur d'idéalité très élevé, 1,57. Nous avons donc ici deux diodes dont le comportement est idéal.

Toutes ces mesures montrent que les caractéristiques des diodes ne sont donc pas toutes équivalentes selon les fils. Il est possible que du fait de la non-homogénéité des prises

de contact pointe AFM/fil, que nous observons des courbes non-équivalentes. De plus, sur les courbes logarithmiques et lorsque l'échelle est suffisamment grande (image a) et b)), nous pouvons clairement observer une double « bosse » dans les tensions négatives comme positives. Ceci signifierait que nous observons en réalité deux comportement de diodes superposées. Nous pouvons attribuer l'un de ces comportements à une diode Schottky. En effet, en haut des fils nous avons une interface métal/semi-conducteur, qui conduit à la création d'une telle diode. La provenance de la seconde diode n'a pas été identifiée clairement. En effet, il n'existe à priori pas d'autres interfaces qui pourraient conduire à un tel phénomène. Nous pouvons émettre l'hypothèse d'un deuxième comportement de diode à l'interface substrat de silicium/support de l'échantillon, mais cette hypothèse reste peu probable car nous sondons alors une interface de grande surface comparée à celle des fils.

Au vu des différences dans les valeurs des courbes et des effets complexes (double-diode) nous n'avons pas pu effectuer de simulations correctes de ces courbes, ce qui en limite l'interprétation. Du fait de la complexité de la fabrication des échantillons (étapes très nombreuses) et des exigences requises par la méthode, nous n'avons pas pu étoffer ces mesures. Comme nous l'avions annoncé plus tôt, ces manipulations tiendront lieu de témoin de la faisabilité et de l'intérêt potentiel de telles mesures plutôt que de résultats d'analyses.

5.6 Conclusion et perspectives

Nous avons présenté ici un exemple réussi d'utilisation de l'alumine nano-poreuse super-organisée comme matrice d'accueil pour la croissance d'objets. L'alumine nano-poreuse fabriquée sur un substrat en silicium orienté $\langle 100 \rangle$ permet le dépôt de catalyseur et ensuite la croissance par mécanisme VLS de fils de silicium. Les différentes étapes de cette fabrication ont été optimisées. De plus, nous avons présenté l'intérêt structural de la croissance confinée dans une telle matrice. En effet, le diamètre, le positionnement, l'orientation, la densité et la période du réseau de fils sont parfaitement maîtrisés grâce à cette technique. Par ailleurs, nous avons analysé la cristallinité des fils, et les conclusions semblent indiquer qu'il existe deux orientations pour les fils : l'orientation $\langle 111 \rangle$ (préférentielle pour la croissance VLS) et l'orientation $\langle 100 \rangle$, donc l'épitaxie avec le substrat.

Enfin, nous présentons des analyses des propriétés électriques des fils réalisées grâce à l'utilisation d'un AFM conducteur. Malgré quelques difficultés d'ordre pratiques, nous avons réussi à effectuer ces mesures sur quelques échantillons. Nous avons montré ainsi les propriétés électriques des fils. Cependant, par manque de temps et du fait des difficultés techniques, nous n'avons pas pu approfondir complètement l'analyse et les mesures électriques. Il serait par exemple très instructif de réaliser ces mesures pour divers taux ou types de dopages. Nous pourrions ainsi, calibrer le procédé de dopage de la machine CVD.

Par ailleurs, les réseaux de fils ainsi fabriqués pourraient être utilisés pour de nombreuses applications, tel le photovoltaïque, les détecteurs, les batteries, ou de multiples autres applications citées au paragraphe 1.5.4 qui bénéficieraient d'un réseau hautement organisée et dont les caractéristiques sont parfaitement maîtrisées, tel le stockage magnétique de données. Le procédé développé ici est avantageux autant du point de vue des techniques de fabrications employées que des caractéristiques des fils et des réseaux obtenus.

Conclusion

Le nombre grandissant de dispositifs utilisant des nanostructures, nous a amené à nous intéresser à la fabrication de réseaux d'objets de dimensions nanométriques. En effet, de très nombreuses recherches concernant l'étude et le développement des nanotechnologies ont été réalisées sur objets uniques. Il est maintenant nécessaire de développer des techniques efficaces de production de réseau d'objets afin de permettre la création de dispositifs. En particulier, ces dispositifs nécessiteront la création sur des substrats de milliers d'objets tout en maîtrisant leurs propriétés structurales et leurs positionnements. Ainsi, nous avons étudié dans ce travail une technique utilisant une matrice poreuse pour la croissance guidée de nanostructures.

Nous avons présenté dans ce travail le développement et la mise au point d'un procédé complet de fabrication d'alumine nano-poreuse hautement organisée, du dépôt du métal à l'anodisation (par pré-texturisation avec la nano-impression). Nous avons apporté une attention spécifique dans le choix des méthodes utilisées (efficacité et faible coût) et dans la qualité de la structure finale. Ainsi, nous avons obtenu des surfaces de 4 cm² d'alumine hautement organisée et parfaitement régulière.

De plus nous avons développé une amélioration de cette technique, qui consiste à n'imprimer qu'une partie des futurs pores de l'alumine et à forcer la création des pores manquants pendant l'anodisation. Ainsi, nous avons démontré qu'il était possible de réduire par 3 le nombre de plots sur le moule de nano-impression. Cette technique nous a permis d'avoir également une réflexion sur les mécanismes mis en jeu pour l'apparition des pores.

Nous avons également étudié in situ la formation de l'alumine nano-poreuse grâce à la méthode de diffusion aux petits angles en incidence rasante GISAXS (au synchrotron SOLEIL). Nous avons dessiné et réalisé une cellule électrochimique dédiée pour cette étude GISAXS. Nous avons réussi à observer in situ la formation des pores de l'alumine en suivant l'intensité des tiges de diffusion et de ses franges de Kiessig. Ainsi, nous avons pu observer les différences entre différents types d'alumine existante, les délais d'apparition des pores, et leur croissance linéaire après le stade III de l'anodisation de l'alumine.

Enfin, nous présentons dans cette étude une utilisation concrète de l'alumine nano-poreuse super-organisée pour la croissance de réseau de fils de silicium sur un substrat orienté $\langle 100 \rangle$. En effet, la qualité de la matrice d'alumine (densité, homogénéité, surface, etc.) en fait un excellent candidat pour la réalisation par la technique de déposition en phase vapeur (voie ascendante) de réseau de fils de silicium. Ainsi, nous décrivons dans cette thèse l'ensemble des étapes depuis le substrat jusqu'à la création d'un réseau de fils de silicium super-organisé. Ce réseau est très dense (9.10⁹ cm⁻²) et son organisation est parfaitement maîtrisée (positionnement, homogénéité des diamètres, rugosité des parois).

Enfin nous avons caractérisé ces réseaux de fils de silicium. Plus particulièrement nous avons étudié leur cristallinité grâce à l'analyse par microscopie électronique par transmission et par l'analyse par diffraction des rayons X (rayonnement synchrotron). Nous en concluons qu'une partie seulement des fils ont poussé selon la direction $\langle 100 \rangle$ (donc en épitaxie) et que d'autres ont grandi selon la direction $\langle 111 \rangle$.

Nous avons également étudié les propriétés électriques de ces réseaux de fils, grâce au microscope à force atomique conducteur. Nous avons validé la conductivité des fils, et pu mesurer leurs courbes caractéristiques.

Nous avons donc réussi notre principal objectif qui était de prouver la faisabilité de réseau très dense d'objets nanométriques sur substrat dont nous maîtrisons à la fois le positionnement et les caractéristiques structurales et intrinsèques des objets nanométriques.

Cette technique offre donc de nombreux avantages. De plus afin de réduire encore plus les coûts de fabrication, il est tout à fait envisageable de réaliser la matrice sur d'autres types de substrat que les substrats de silicium. Par exemple, nous pouvons envisager d'utiliser du verre (recouvert de matériau conducteur tel l'ITO).

Les surfaces d'alumine super-organisée réalisées ici sont déjà de très grande taille, mais si un moule de nano-impression plus grand est fabriqué, rien n'indique qu'il soit impossible de faire de plus grandes surfaces et plus particulièrement si nous utilisons la technique de la multiplication de période.

La technique de suivi in situ de la formation des pores par GISAXS, pourrait également être mise plus à profit dans l'étude par exemple de la multiplication de période. En effet, nous pourrions valider ou invalider certaines conditions d'anodisation qui retarderaient ou avanceraient l'apparition des pores induits.

Enfin, le réseau de fils de silicium réalisé par croissance CVD confinée dans l'alumine super-organisée présente de nombreuses propriétés structurales très intéressantes. Ils pourraient donc être utilisés pour de nombreuses applications, tel le photovoltaïque, le stockage magnétique de données, etc.

Liste des communications

Publications :

- 2014 *Strain control in germanium nanowires: the use of a silicon nitride shell*, **Physica Status Solidi (RRL) - Rapid Research Letters** (2014), 8:317
L. Dupré, D. Buttard, P. Gentile, Q. Benoit à la Guillaume, T. Gorisse H. Renevier.
- 2013 *Highly organized and dense vertical silicon nanowire arrays grown in porous alumina template on <100> silicon wafers*, **Nanoscale Research Letters** (2013), 8:287
T. Gorisse, L. Dupré, P. Gentile, M. Martin, M. Zelsmann, D. Buttard
- 2013 *Ultradense and planarized antireflective vertical silicon nanowire array using a bottom-up technique*, **Nanoscale Research Letters** (2013), 8:123
L. Dupré, T. Gorisse, A. Letrouit, T. Bernardin, P. Gentile, H. Renevier, D. Buttard
- 2012 *Highly conformal deposition of copper nanocylinders uniformly electrodeposited in nanoporous alumina template for ordered catalytic applications*, **Micro Nano Letters** (2012), 7:1241
J. Descarpentries, D. Buttard, L. Dupré, T. Gorisse

Soumis :

- 2014 *Density Multiplication of Pre-Patterned Nanoporous Alumina: the Question of the Surface Order Propagation*, **Electrochimica acta** (2014),
T. Gorisse, D. Buttard, M. Zelsmann,

Communications orales :

- 2013 **Micro et Nano Engineering**, London (<http://www.mne2013.org>) : *Directed self-Assembled Porous Anodic Alumina as template for the CVD Growth of Silicon Nanowires*.
T. Gorisse, M. Zelsmann, L. Dupré, P. Gentile, M. Martin, D. Buttard
- 2013 **European Material Research Society**, Spring meeting, Strasbourg (<http://www.emrs-strasbourg.com>) : *Highly organized Porous Anodic Alumina by NanoImprint Lithography for the CVD Growth of Silicon Nanowires*
T. Gorisse, L. Dupré, D. Buttard, M. Zelsmann, P. Gentile
- 2012 **NANO-structures Self-Assembly**, Cagliari (<http://nanosea.roma2.infn.it>) :

Self-Assembly Porous Anodic Alumina by Nano-Imprinting Lithography

T. Gorisse, M. Zelsmann, L. Dupré, P. Gentile, M. Martin, D. Buttard

2012 **TAILored surfaces in Operando conditions: structure and Reactivity**, Autrans (<http://www.tailor2012.fr>) : *In-situ Observation of Nanoporous Alumina Formation using GISAXS Technique*

T. Gorisse, L. Dupré, D. Buttard, A. Vlad, A. Coati, Y. Garreau

Posters :

2013 **Material Research Society**, Fall meeting, Boston (<http://www.mrs.org/fall2013>) : *Confined CVD growth of Silicon Nanowires Array in Highly Organized Porous Alumina Template made on <100> Silicon Substrate*

T. Gorisse, L. Dupré, P. Gentile, M. Zelsmann, D. Buttard

2012 **Conference on Electron Ion and Photon Beam technology and Nanofabrication**, Waikoloa (<http://eipbn.org/2012>) : *Directed Self-Assembled Porous Anodic Alumina by NanoImprinting Lithography*

T. Gorisse, L. Dupré, P. Gentile, M. Zelsmann, M. Martin, D. Buttard

2012 **European-Material Research Society**, Spring meeting, Strasbourg (<http://www.emrs-strasbourg.com>) : *Self-assembly silicon nanowires growth in perfect nanoporous alumina arrays obtained by nanoimprinting*

T. Gorisse, L. Dupré, D. Buttard, M. Zelsmann, P. Gentile

Annexe A : Courbes de calibrations de l'anodisation

Comme cela a été présenté dans le paragraphe 1.3, les paramètres de l'anodisation sont déterminants pour les caractéristiques finales de l'alumine. Nous avons donc étudié dans notre cas l'influence de chaque paramètre afin d'établir nos propres courbes de calibration (adaptée à notre montage et à nos échantillons). Dans un premier temps et selon la Figure 8, nous nous sommes intéressés aux quatre paramètres : type d'acide, tension, température, et concentration.

Le type d'acide est, comme décrit dans le paragraphe 1.3.1, à adapter en fonction de la tension appliquée. Au cours des différentes expériences réalisées, nous confirmons bien que l'acide sulfurique est adapté à de faible tension entre 0 et 40 V (avec une organisation la meilleure à 30 V), l'acide oxalique est adapté à des tensions entre 30 et 100 V (organisation des pores au mieux pour 40 V) et l'acide phosphorique convient pour de grandes tensions au-delà de 80 V (meilleure organisation pour 190 V).

Nous étudions ensuite l'influence de la tension sur l'épaisseur de la couche barrière, et donc selon la Figure 8, sur la distance inter-pore. En effet, d'après la littérature, la dépendance est linéaire. Afin de vérifier cette donnée, nous avons réalisé une succession de double anodisation à différente tension (avec les acides adaptés). Chaque échantillon est ensuite observé au MEB, en vue de dessus. Nous mesurons ensuite la distance inter-pore moyenne en utilisant le logiciel de traitement d'image, *ImageJ*. Ce logiciel nous permet de compter automatiquement le nombre d'objets (donc de pores) sur une image binarisée. Afin de pouvoir en déduire la distance moyenne entre les objets, nous approximons l'organisation de ces pores en un réseau hexagonal parfait. Ce n'est pas exact puisque l'organisation existe par domaine, mais nous cherchons ici, une mesure moyenne entre les pores nous ne tenons donc ici pas compte des joints de grains (qui représente une proportion infime du nombre total de pores). En effet, cette approximation nous permet d'établir l'équation qui lie le nombre de pore x , la longueur de l'image MEB L (en nm), la largeur de l'image MEB l (en nm) à la période moyenne entre les pores a (en nm) :

$$a = \sqrt{\frac{2 * l * L}{x * \sqrt{3}}} \quad (31)$$

Les mesures et le calcul seront réalisés sur plusieurs images afin d'avoir la mesure statistique sur le plus de pores possibles. Nous calculons après la valeur moyenne et l'écart type qui sont présentées sur la courbe de la Figure 84. Nous observons une dépendance parfaitement linéaire entre la distance inter-pore moyenne, et la tension appliquée. La régression linéaire donne la relation suivante :

$$a = 2,49 * V \quad (2)$$

La valeur est donc en parfait accord avec la littérature, qui annonce un rapport de $2,5 \text{ nm.V}^{-1}$, [42]. Ce rapport sera donc adopté par la suite systématiquement pour le calcul de la tension à appliquer, en effet, la période des impressions détermine la futur distance inter-pore et donc la tension à appliquer pendant l'anodisation.

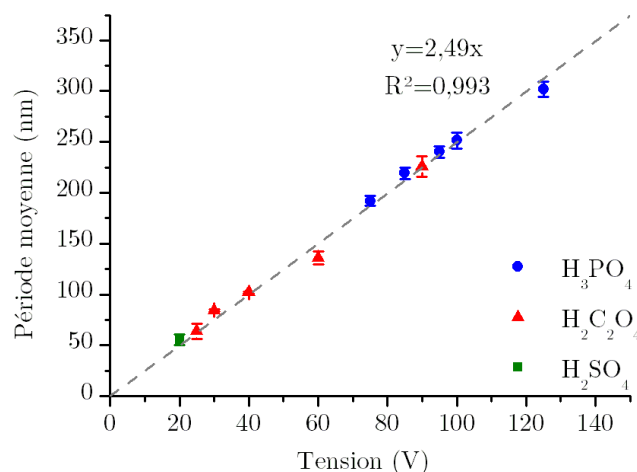


Figure 84 : Courbe de l'évolution de la période moyenne en fonction de la tension, pour les acides sulfurique H_2SO_4 , oxalique $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, et phosphorique H_3PO_4 .

Nous étudions ensuite l'influence de la concentration, de la température et de la tension pour les acides oxalique et phosphorique sur le courant. L'étude du courant est intéressante pour plusieurs raisons décrites essentiellement dans le paragraphe 1.3.6 :

- un courant trop important induit des zones de « brulure » de l'aluminium, et empêche donc l'anodisation. Il est donc important de connaître les fenêtres d'utilisation pour chaque paramètre (température, acide, concentration, tension).
- comme décrit sur la Figure 8, le courant a une grande influence sur la cinétique des réactions (vitesse d'anodisation). Il semble donc très intéressant de pouvoir, à partir de la simple information des paramètres de tension, température concentration et type d'électrolyte, déterminer la vitesse d'anodisation, et donc le temps d'anodisation pour chacun de nos échantillons.

Ainsi, nous proposons d'étudier l'influence de ces paramètres pour chaque acide sur le courant, puis d'étudier l'influence du courant sur la vitesse d'anodisation. Les échantillons sont tous d'une taille identique, c'est-à-dire pour une surface active de 0.6362 cm^2 . Ainsi, si des échantillons plus grands sont utilisés, il suffira d'appliquer un coefficient de proportionnalité du rapport des surfaces sur le courant (c'est la densité de courant qui est constante).

Nous étudions, dans un premier temps l'effet de la concentration sur le courant : nous mesurons donc le courant moyen dans la partie statique de l'anodisation, stade IV de la Figure 3, pour différentes valeurs de concentration. Nous présentons sur la Figure 85 a) les résultats obtenus avec l'acide phosphorique à 96 V et 8°C , pour des concentrations variant entre 1 et 21 wt%. Nous observons une dépendance linéaire dans cette gamme de concentration, dont l'équation est présentée sur la figure.

De la même manière, l'influence de la température sur le courant est analysée. Nous mesurons ici le courant de 6 échantillons anodisés à 3 wt% à 40 V pour des températures variant entre 8 et 22°C . Les résultats sont présentés sur la Figure 85 b). Nous observons également une dépendance linéaire, dont la formule est présentée directement sur l'image. Nous pouvons remarquer que ces deux paramètres, la température et la concentration ont un effet important sur la valeur du courant (coefficient de 0.08 et 0.03), il est donc intéressant

de diminuer, ou d'augmenter l'un ou l'autre, pour ajuster le courant de la réaction (afin de rester dans la gamme adéquat pour l'anodisation ou d'adapter la vitesse de la réaction).

Le dernier paramètre d'influence sur le courant est la tension. Pour chacun des deux acides les plus couramment utilisés, nous mesurons donc les valeurs de courant à différentes tensions. Ainsi, avec l'acide phosphorique, les échantillons sont anodisés à une température de 8 °C, et une concentration de 3 wt%, 6 mesures sont prises entre 77 V et 125 V. Les résultats sont présentés sur la Figure 85 c). La dépendance est, cette fois, exponentielle croissante, l'équation de cette dernière est présentée sur la figure. Des résultats similaires sont obtenus avec l'acide oxalique à 3 wt%, anodisé à 8 °C pour des valeurs de tensions variant entre 22 et 96 V. Ils sont présentés sur la Figure 85 d). La dépendance exponentielle est très forte pour cet acide. Ce résultat est intéressant : il prouve que l'anodisation aux grandes tensions est délicate (augmentation du courant exponentielle), et demande une forte baisse de la valeur de la concentration et de la température pour rester dans des gammes acceptables de courant. Par ailleurs, le fait que l'exponentielle soit très élevée pour l'acide oxalique à 3 wt% et moins élevée pour l'acide phosphorique à 3 wt%, prouve bien que chaque acide est adéquat pour une gamme de tension donnée. Ainsi vers 110 V, la valeur du courant avec l'acide oxalique est déjà très élevée et la moindre augmentation de la tension se traduira par une augmentation drastique du courant. En revanche, pour l'acide phosphorique à 3 wt%, dans la gamme étudiée (jusqu'à 110 V) nous ne nous situons pas encore dans une zone critique (qui se situera vers 190 V selon la courbe de la Figure 85 c).

Enfin, nous mesurons l'effet du courant sur la vitesse d'anodisation de l'aluminium, afin de pouvoir évaluer les temps d'anodisation, ou l'épaisseur d'aluminium anodisé à partir des courbes présentées dans la Figure 85 a) à d). Ainsi, pour différentes valeurs de courant (toujours dans la partie statique de l'anodisation), nous mesurons le temps total d'anodisation de 1 µm d'aluminium. Ce temps est transformé en vitesse d'anodisation de l'aluminium (en nm.s⁻¹) et les valeurs sont reportées dans les graphes e) pour l'acide phosphorique, et f) pour l'acide oxalique sur la Figure 85. Pour chacun des acides, nous observons une dépendance linéaire, dont les formules sont présentées sur les graphes respectifs. Nous pouvons observer que les deux régressions donnent des résultats similaires : coefficient de 0,727 nm.s⁻¹.mA⁻¹ pour l'acide phosphorique et 0,796 nm.s⁻¹.mA⁻¹ avec l'acide oxalique. Ces résultats similaires sont cohérents d'un point de vue théorique, il faut en effet la même énergie pour anodiser l'aluminium pour chaque acide. Lorsque la régression est réalisée indépendamment de l'acide, un unique rapport de 0,7834 nm.s⁻¹.mA⁻¹ est obtenu. C'est ce rapport qui a été retenu pour les calculs de vitesse d'anodisation lors des différentes expériences réalisées pendant la thèse.

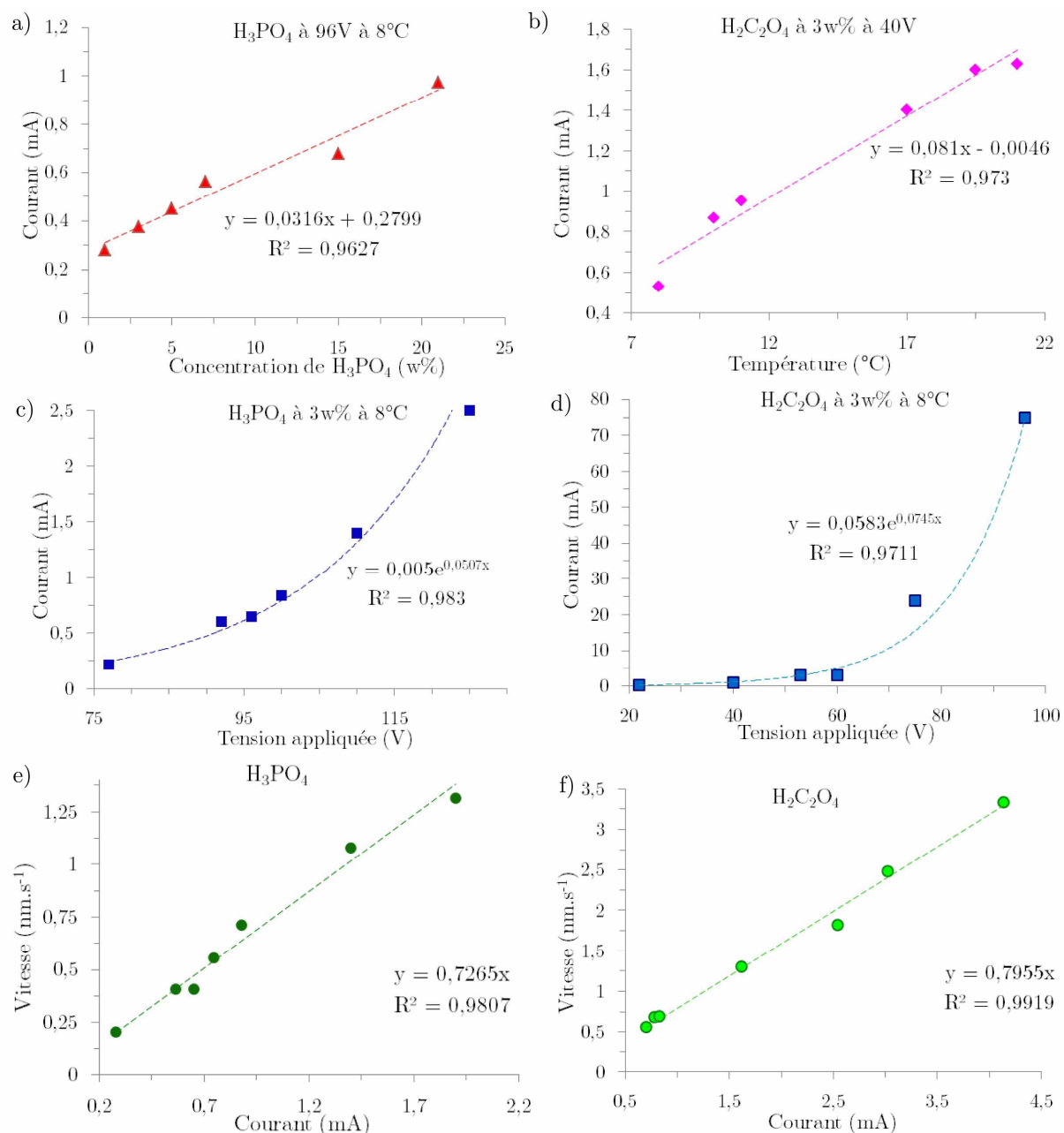


Figure 85 : Courbes de calibrations des différents paramètres, a) effet de la concentration sur le courant, dans le cas de l'acide phosphorique à 96 V à 8°C, b) effet de la température sur le courant dans la cas de l'acide oxalique à 3 wt% et à une tension de 40 V, c) et d) effet de la tension sur le courant respectivement avec l'acide phosphorique (3 wt%, et 8 °C) et l'acide oxalique (3 wt%, 8°C), e) et f) effet du courant sur la vitesse d'anodisation respectivement avec l'acide phosphorique, et oxalique.

Nous avons ici caractérisé l'influence des différents paramètres de l'anodisation, ainsi, nous pouvons anticiper cette réaction d'anodisation et adapter chaque paramètre aux caractéristiques de l'alumine voulue.

Annexe B: Macro de l'analyse par lot des images GISAXS

Nous présentons un exemple de macro utilisée pour le traitement en lot des images GISAXS.

```
macro "ES_I_7.1.a_52V_Oxa_ag" {

//nomsdesimagesources

imagepart1="C:\document\CEAthèse\EchantillonESRF\ES_S_100V_H3PO4_AG_mu_0_";
imagepart2="_1";

//Initialisation valeur paramètres
valeur_mu=0;
valeur_beta=0.18;
numero=10887;

//nomsdesimagesdestinations

imagedestinationpart1="C:\\document\\CEAthèse\\EchantillonESRF\\ES_S_100V_H3PO4_AG_mu_
u_traiter\\data\\ES_S_100V_H3PO4_AG_mu_";
imagedestinationpart2="_";
imagedestinationpart3="_1.png";

//Traitement des images

while(numero<=10893){

image=imagepart1 + numero + imagepart2;
open(image);

//traitement d'image: crop
run("Canvas Size...", "width=1000 height=1000 position=Center");
run("Canvas Size...", "width=700 height=500 position=Bottom-Right");
run("Canvas Size...", "width=400 height=300 position=Center");
run("Canvas Size...", "width=320 height=200 position=Top-Left");

//écrire le mu
mu = "mu=" + valeur_mu + "degres" ;
setFont("SansSerif", 11);
setColor(0, 0, 0);
x= 5;
y= 15;
drawString(mu, x, y);
//écrire le beta
```

```

        beta = "beta=" + valeur_beta + "degres";
        setFont("SansSerif", 11);
        setColor(0, 0, 0);
        x= 5;
        y= 35;
        drawString(beta, x, y);

//traitement_aspect_image
        run("Log", "");
        run("royal", "");

//sauvegarde
        imagedestination= imagedestinationpart1 + valeur_mu + imagedestinationpart2 + numero +
imagedestinationpart3;
        saveAs("png", imagedestination);

        run( "Label Image...", "title=Labeled_Plot font=14 xmin=0 xmax=48 scalex=1 xlabel=[Mic.
No.] ymin=0 ymax=45 scaley=1 ylabel=[Frequency, kHz]");
        run("Undo", "");

//fin de boucle, incrémentations,
        valeur_mu= round(10*valeur_mu + 1) / 10;

        numero=numero+1;
    }

}

```

Annexe C: Images GISAXS réalisées *In situ* et tirées des animations

Nous présentons quelques images GISAXS représentatives des films *in situ* réalisés au synchrotron SOLEIL. Nous présentons donc des images d'une anodisation simple, d'une double anodisation et d'une anodisation après pré-texturisation.

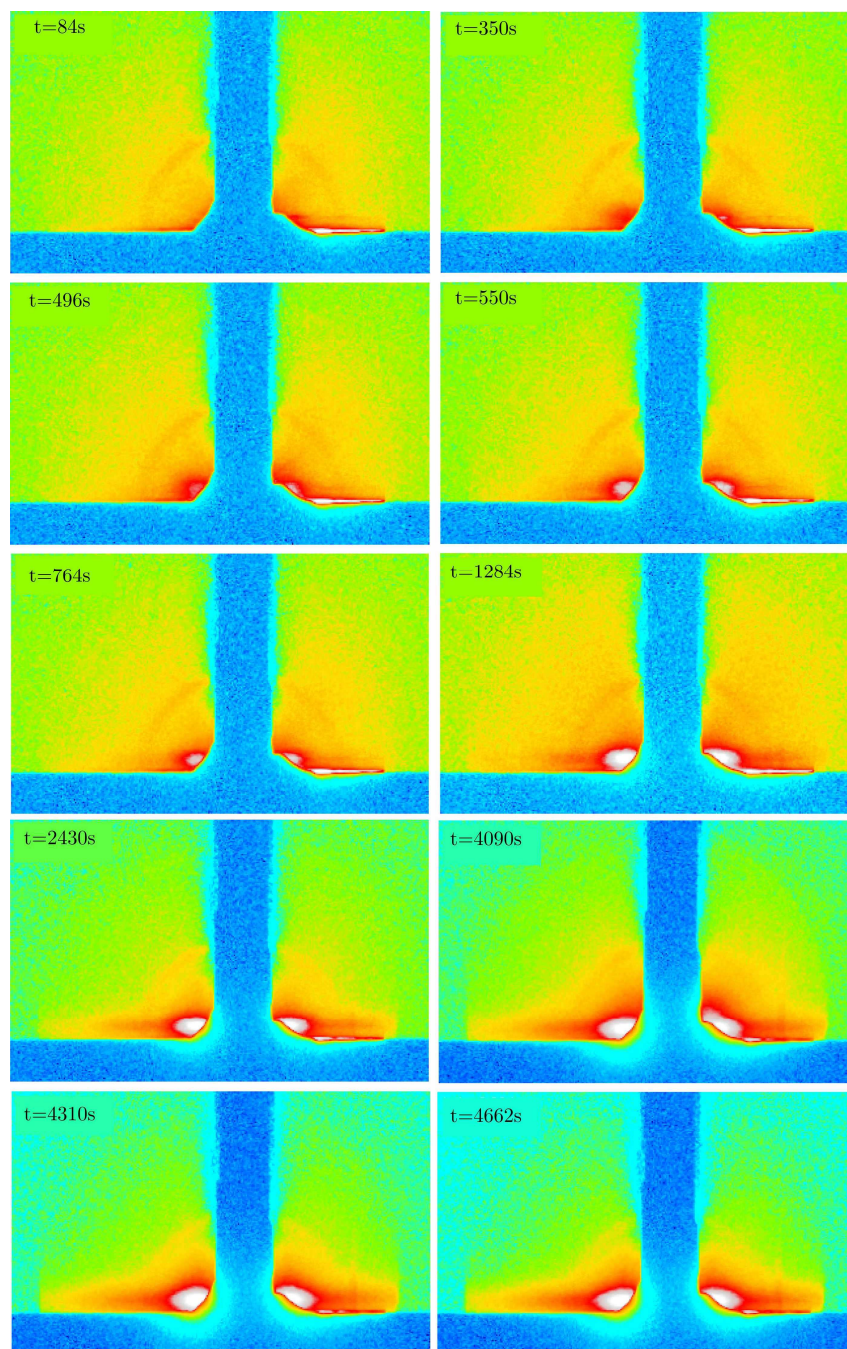


Figure 86 : Succession d'images tirée du film de l'anodisation simple avec l'acide phosphorique sous 90 V.

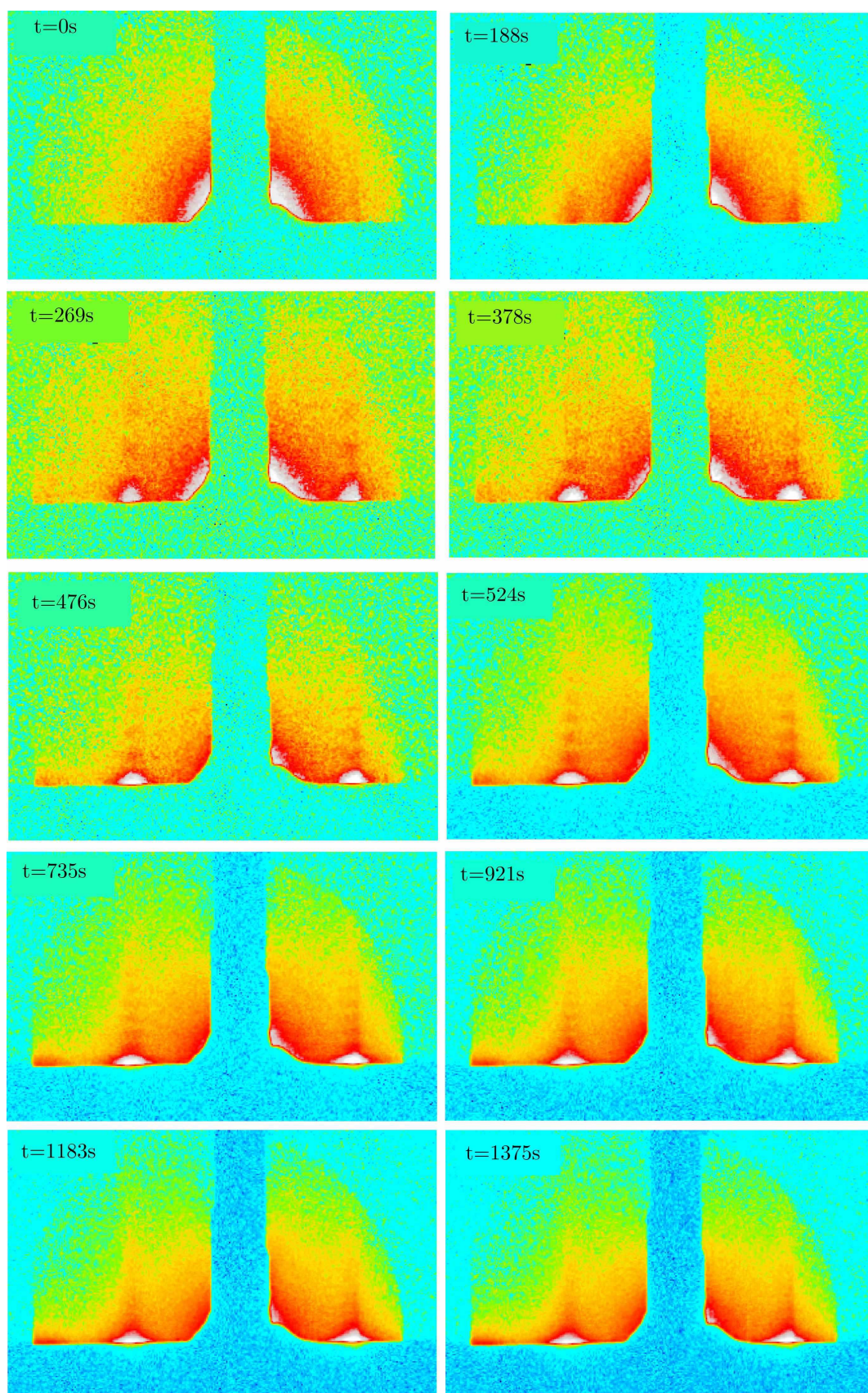


Figure 87 : Succession d'images tirée du film de l'anodisation double avec l'acide oxalique sous 40 V.

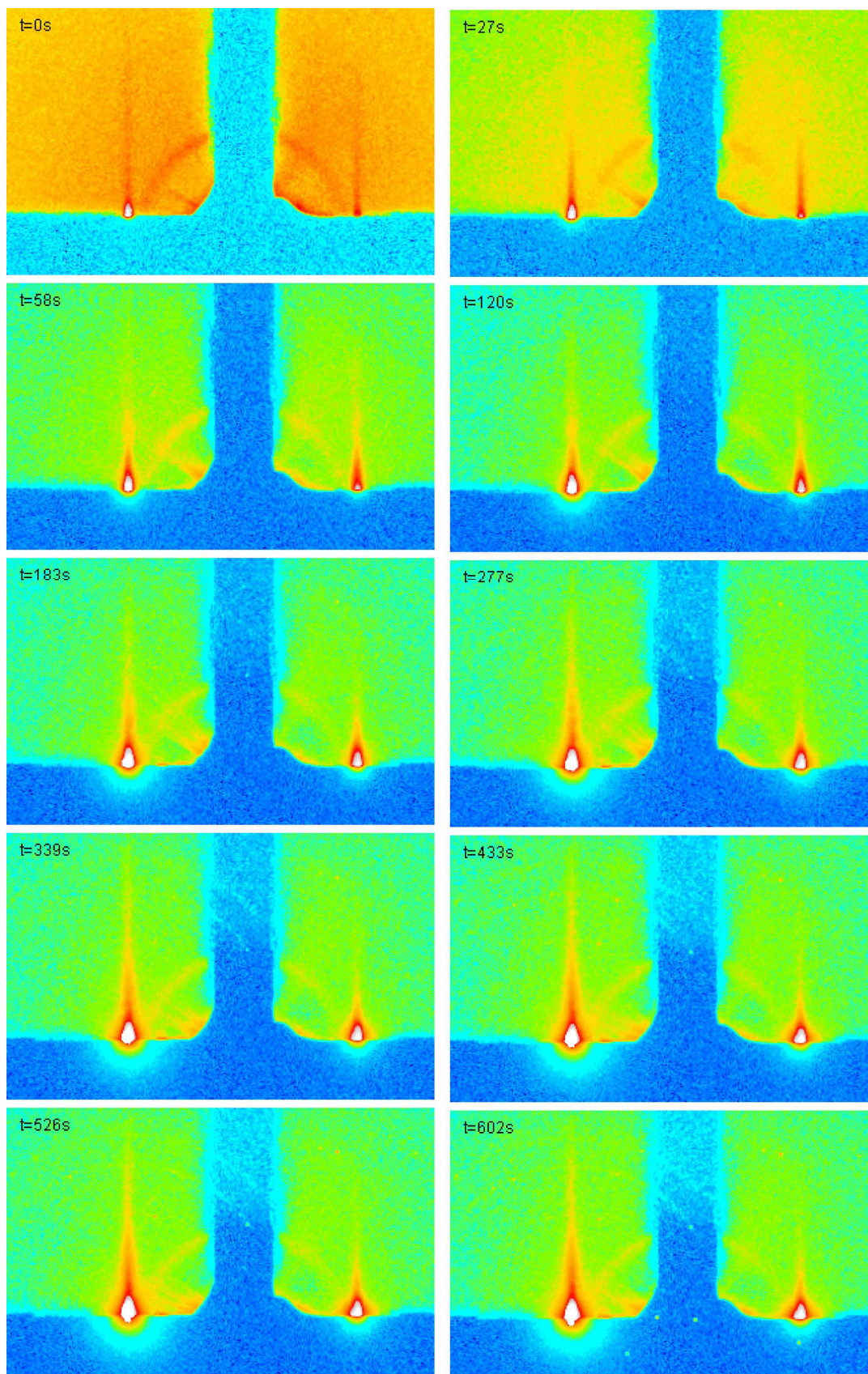


Figure 88 : Succession d'images tirée du film de l'anodisation après pré-texturisation avec l'acide oxalique sous 40 V.

Bibliographie

- [1] A. Bonaccorsi and G. Thoma, "Scientific and Technological Regimes in Nanotechnology: Combinatorial Inventors and Performance " *LEM working paper series*, p. 43, 2005.
- [2] A. Santos, T. Kumeria, and D. Losic, "Nanoporous anodic aluminum oxide for chemical sensing and biosensors," *Trac-Trend. Anal. Chem.*, vol. 44, p. 25, 2013.
- [3] F. Keller, M. S. Hunter, and D. L. Robinson, "Structural Features of Oxide Coatings on Aluminium," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 100, p. 411, 1953.
- [4] J. D. Edwards and F. Keller, "Fromation of anodic coatings on aluminium," *Trans. Electrochem. Soc.* , vol. 79, p. 135, 1941.
- [5] C. J. L. Booker, J. L. Wood, and A. Walsh, "Electron micrographs from thick oxide layers on aluminium," *Br. J. Appl. Phys.*, vol. 8, p. 347, 1957.
- [6] T. A. Renshaw, "A study of pore structures on anodized aluminum," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 108, p. 185, 1961.
- [7] R. W. Franklin and D. J. Stirland, "Studies on the structure of anodic oxide films on aluminum, II," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 110, p. 262, 1963.
- [8] G. Paolini, M. Masoero, F. Sacchi, and M. Paganelli, "An Investigation of Porous Anodic Oxide Films on Aluminum by Comparative Adsorption, Gravimetric and Electronoptical Measurements," *J. Electrochem. Soc.* , vol. 112, p. 32, 1965.
- [9] J. P. O'Sullivan and G. C. Wood, "The Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium," *Proc. R. Soc. A*, vol. 317, p. 511, 1970.
- [10] T. David, D. Buttard, M. D. Hertog, P. Gentile, T. Baron, P. Ferret, and J.-L. Rouvière, "Silicon nanowires grown in nanoporous alumina matrices on oriented silicon substrates investigated by electron microscopy," *Superlattice Microst.*, vol. 44, p. 354, 2008.
- [11] T. Gorisse, L. Dupre, P. Gentile, M. Martin, M. Zelsmann, and D. Buttard, "Highly organised and dense vertical silicon nanowire arrays grown in porous alumina template on <100> silicon wafers," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, p. 287, 2013.
- [12] D. Gong, V. Yadavalli, M. Paulose, M. Pishko, and C. Grimes, "Controlled Molecular Release Using Nanoporous Alumina Capsules," *Biomed. Microdevices*, vol. 5, p. 75, 2003.
- [13] H.-J. Kang, D. J. Kim, S.-J. Park, J.-B. Yoo, and Y. S. Ryu, "Controlled drug release using nanoporous anodic aluminum oxide on stent," *Thin Solid Films*, vol. 515, p. 5184, 2007.
- [14] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, and R. Méallet-Renault, *Electrochimie Des concepts aux applications*: Dunod, 2007.
- [15] Y. Xu, G. E. Thompson, and G. C. Wood, "Mechanisme of anodic film growth on aluminium," *T. I. Met. Finish.*, vol. 63, p. 98, 1985.
- [16] M. S. Hunter and P. Fowle, "Determination of barrier layer thickness of anodic oxide coatings," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 101, p. 481, 1954.
- [17] K. Shimizu, G. E. Thompson, and G. C. Wood, "Direct Observation of the Duplex Nature of Anodic Barrier Films on Aluminium," *Thin Solid Films*, vol. 81, p. 39, 1981.
- [18] P. Skeldon, K. Shimizu, G. E. Thompson, and G. C. Wood, "Fundamental studies elucidating anodic barrier type film growth on alumina," *Thin Solid Films*, vol. 123, p. 127, 1985.
- [19] G. E. Thompson, Y. Xu, P. Skeldon, K. Shimizu, S. H. Han, and G. C. Wood, "Anodic oxidation of aluminium," *Philos. Mag. B*, vol. 55, p. 651, 1987.
- [20] G. E. Thompson, R. C. Furneaux, G. C. Wood, J. A. Richardson, and J. S. Goode, "Nucleation and Growth of Porous Anodic Films on Aluminum," *Nature*, vol. 272, p. 433, 1978.
- [21] T. P. Hoar and N. F. Mott, "A mechanism for the formation of porous anodic oxide films on aluminium," *J. Phys. Chem. Solids.*, vol. 9, p. 97, 1959.
- [22] O. Jessensky, F. Muller, and U. Gosele, "Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 72, p. 1173, 1998.
- [23] G. E. Thompson, "Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications," *Thin solid film*, vol. 297, p. 192, 1997.

- [24] J. E. Lewis and R. C. Plumb, "Studies of the anodic behavior of aluminum," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 105, p. 496, 1958.
- [25] J. A. Davies, J. P. S. Pringle, R. L. Graham, and F. Brown, "A radiotracer study of anodic oxidation," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 109, p. 999, 1962.
- [26] J. A. Davies, B. Domeij, J. P. S. Pringle, and F. Brown, "The migration of metal and oxygen during anodic film formation," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 112, p. 675, 1965.
- [27] G. E. Thompson and G. C. Wood, "Porous anodic film formation on aluminium," *Nature*, vol. 290, p. 230, 1981.
- [28] G. E. Thompson, R. C. Furneaux, G. C. Wood, and R. Hutchings, "STEM-EDAX Analysis of Cell-Walls in Porous Anodic Films Formed on Aluminium," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 125, p. 1480, 1978.
- [29] O. Jessenky, F. Müller, and U. Gösele, "Self-Organized Formation of Hexagonal Pore Structures in Anodic Alumina," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, p. 3735, 1998.
- [30] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, "Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina," *J. Appl. Phys.*, vol. 84, p. 6023, 1998.
- [31] A. P. Li, F. Müller, and U. Gösele, "Polycrystalline and Monocrystalline Pore Arrays with Large Interpore Distance in Anodic Alumina," *Electrochem. Solid St.*, vol. 3, p. 131, 2000.
- [32] J. F. Murphy and C. E. Michaelson, *Proceedings Conference on Anodizing, University of Nottingham, UK, 12-14 september 1961*, p. 83, 1962.
- [33] M. Nagayama and K. Tamura, "On the mechanism of dissolution of porous oxide films on aluminium during anodizing," *Electrochim. acta*, vol. 13, p. 1773, 1968.
- [34] J. S. L. Leach and P. Neufeld, "Pore structure in anodic Al₂O₃ films," *Corros. Sci.*, vol. 9, p. 413, 1969.
- [35] M. S. Hunter and P. Fowle, "Factors affecting the formation of anodic oxide coatings," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 101, p. 514, 1954.
- [36] F. Li, L. Zhang, and R. M. Metzger, "On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide," *Chem. Mater.*, vol. 10, p. 2470, 1998.
- [37] R. B. Mason, "Factors Affecting the Formation of Anodic Oxide Coatings in Sulfuric Acid Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 102, p. 671, 1955.
- [38] G. Paternarakis, P. Lenas, Ch. Karavassilis, and G. Papayiannis, "Kinetics of growth of porous anodic Al₂O₃ films on Al metal," *Electrochim. Acta*, vol. 36, p. 709, 1991.
- [39] M. A. Kashi and A. Ramazani, "The effect of temperature and concentration on the self-organized pore formation in anodic alumina," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 38, p. 2396, 2005.
- [40] B. Suna, B. J. Lib, X. Jinb, C. Zhou, Q. Haoa, and X. Gao, "Self-ordered hard anodization in malonic acid and its application in tailoring alumina taper-nanopores with continuously tunable periods in the range of 290–490 nm," *Electrochim Acta*, vol. 112, p. 327, 2013.
- [41] F. Keller, M. S. Hunter, and D. L. Robinson, "Structural features of oxide coatings on aluminium," *J. Electrochem Soc*, vol. 100, pp. 411 - 419, 1953.
- [42] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn, and U. Gösele, "Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10% Porosity Rule," *Nano Lett.*, vol. 2, p. 677, 2002.
- [43] K. N. Noh, K. S. Brammer, T. Seong, and S. Jin, "Guided nanostructures using anodized aluminum oxide templates," *Nano Lett.*, vol. 6, p. 541, 2011.
- [44] H. Masuda, H. Asoh, M. Watanabe, K. Nishio, M. Nakao, and T. Tamamura, "Square and triangular nanohole array architectures in anodic alumina," *Adv. Mater.*, vol. 13, p. 189, 2001.
- [45] S. Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai, Y. Katsuta, and A. Yasumori, "Large-Scale Fabrication of Ordered Nanoporous Alumina Films with Arbitrary Pore Intervals by Critical-Potential Anodization," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, p. B384, 2006.
- [46] G. E. Thompson, R. C. Furneaux, and G. C. Wood, "Electron-microscopy of the ion-beam thinned porous anodic films formed on aluminium," *Corros. Sci.*, vol. 18, p. 481, 1978.
- [47] I. Vrublevsky, V. Parkoun, J. Schreckenbach, and W. A. Goedel, "Dissolution behaviour of the barrier layer of porous oxide films on aluminum formed in phosphoric acid studied by a re-anodizing technique," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, p. 5100, 2005.
- [48] S. Ono, H. Ichinose, and M. Noboru, "Defects in Prous Anodic Films Formed on High Purity Aluminum," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, p. 3705, 1991.
- [49] K. Shimizu, G. E. Thompson, and G. C. Wood, "The electrical breakdown during anodizing of high purity aluminium in borate solutions," *Thin Solid Films*, vol. 92, p. 231, 1982.

- [50] M. F. Morks, A. S. Hamdy, N. F. Fahim, and M. A. Shoeib, "Growth and characterization of anodic films on aluminum alloys in 5-sulfosalicylic acid solution," *Surf. Coat. Tech.*, vol. 200, p. 5071, 2006.
- [51] H. Takahashi, K. Fujimoto, and M. Nagayama, "Effect of pH on the distribution of anions in anodic oxide films formed on aluminium in phosphate solutions," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 135, p. 1349, 1988.
- [52] A. Santos, T. Kumeria, and D. Losic, "Nanoporous anodic aluminum oxide for chemical sensing and biosensors," *Trac-Trend Anal Chem*, vol. 44, p. 25, 2013.
- [53] S. Ono, M. Saito, and H. Asoh, "Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes," *Electrochim. Acta*, vol. 51, p. 827, 2005.
- [54] G. Patermarakis and G. Kapisiris, "Processes, parameters and mechanisms controlling the normal and abnormal growth of porous anodic alumina films," *J. Solid. State Electrochem.*, vol. 17, p. 1133, 2013.
- [55] W. Lee, R. Ji, U. Gösele, and K. Nielsch, "Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization," *Nat. Mater.*, vol. 5, p. 741, 2006.
- [56] S. Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai, and A. Yasumori, "Fabrication of Ideally Ordered Nanoporous Alumina Films and Integrated Alumina Nanotubule Arrays by High-Field Anodization," *Adv. Mater.*, vol. 17, p. 2115, 2005.
- [57] W. Lee, J.-C. Kim, and U. Gösele, "Spontaneous Current Oscillations during Hard Anodization of Aluminum under Potentiostatic Conditions," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, p. 21, 2010.
- [58] W. J. Stepniowski, M. Norek, M. Michalska-Domanska, A. Bombalska, A. Nowak-Stepniowska, M. Kwasny, and Z. Bojar, "Fabrication of anodic aluminum oxide with incorporated chromate ions," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 259, p. 324, 2012.
- [59] Y. Li, M. Zheng, L. Ma, and W. Shen, "Fabrication of highly ordered nanoporous alumina films by stable high-field anodization," *Nanotechnology*, vol. 17, p. 5101, 2006.
- [60] S. Shingubara, O. Okino, Y. Sayama, H. Sakaue, and T. Takahagi, "Ordered Two-Dimensional Nanowire Array Formation Using Self-Organized Nanoholes of Anodically Oxidized Aluminum," *Japan J. Appl. Phys.*, vol. 36, p. 7791, 1997.
- [61] S. Ono, M. Saito, M. Ishiguro, and H. Asoh, "Controlling Factor of Self-Ordering of Anodic Porous Alumina," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, p. B473, 2004.
- [62] G. D. Sulka and W. J. Stepniowski, "Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminium in oxalic acid at relatively high temperatures," *Electrochim. Acta*, vol. 54, p. 3683, 2009.
- [63] M. Curioni, E. V. Koroleva, P. Skeldon, and G. E. Thompson, "Flow modulated ionic migration during porous oxide growth on aluminium," *Electrochim. Acta*, vol. 55, p. 7044, 2010.
- [64] V. P. Parkhutik and V. I. Shershulsky, "Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 25, p. 1258, 1992.
- [65] I. De Graeve, H. Terryn, and G. E. Thompson, "Influence of heat transfer on anodic oxidation of aluminium," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 32, p. 73, 2002.
- [66] O. Jessensky, F. Müller, and U. Gösele, "Self-organized formation of hexagonal pore structures in anodic alumina," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, p. 3735, 1998.
- [67] M. F. Da Silva, K. Shimizu, K. Kobayashi, P. Skeldon, G. E. Thompson, and G. C. Wood, "On the nature of the mechanically polished aluminium surface," *Corros. Sci.*, vol. 37, p. 1511, 1995.
- [68] R. S. Alwitt, C. K. Dyer, and B. Noble, "Voids in Anodic Aluminum Oxide Films," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 129, p. 711, 1982.
- [69] M. T. Wu, I. C. Leu, and M. H. Hon, "Effect of polishing pretreatment on the fabrication of ordered nanopore arrays on aluminum foils by anodization," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 20, p. 776, 2002.
- [70] A. P. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gosele, "Hexagonal pore arrays with a 50-420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina," *J Appl Phys*, vol. 84, pp. 6023 - 6026, 1998.
- [71] K. Lu, "Newfound capability of focused ion beam patterning guided anodization," *Electrochim. Acta*, vol. 63, p. 256, 2012.
- [72] W. Lee, R. Scholz, and U. Gösele, "A continuous Process for structurally Well-Defined Al₂O₃ Nanotubes based on Pulse Anodization of Aluminum," *Nano Lett.*, vol. 8, p. 2155, 2008.
- [73] J. Li, C. Li, and X. Gao, "Structural evolution of self-ordered alumina tapered nanopores with 100nm interpore distance," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, p. 10390, 2011.

- [74] B. Sun, B. J. Li, X. Jin, C. Zhou, Q. Hao, and X. Gao, "Self-ordered hard anodization in malonic acid and its application intailoring alumina taper-nanopores with continuously tunable periodsin the range of 290–490 nm," *Electrochim. Acta*, vol. 112, p. 327, 2013.
- [75] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, and T. Tamamura, "Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, p. 2770, 1997.
- [76] T. Iwasaki and T. Den, "Nano-structures, process for preparing nano-structures and devices ". vol. 6,476,409, U. S. Patent, Ed.: Canon Kabushiki Kaisha (Tokyo, JP) 2002.
- [77] T. Aiba, H. Nojiri, T. Motoi, T. Den, and T. Iwasaki, "Method for producing a structure with narrow pores." vol. 6,541,386, U. S. Patent, Ed.: Canon Kabushiki Kaisha (Tokyo, JP) 2003.
- [78] A. J. Liddle, G. M. Gallatin, and L. E. Ocola, "Resist Requirements and Limitations for Nanoscale Electron-Beam Patterning," *MRS Online Proc. Lib.*, vol. 739, 2002.
- [79] C. Y. Liu, A. Datta, and Y. L. Wang, "Ordered anodic alumina nanochannels on focused-ion-beam-prepatterned aluminium surfaces," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, p. 120 2000.
- [80] N. W. Liu, A. Datta, C. Y. Liu, and Y. L. Wang, "High-speed focused-ion-beam patterning for guiding the growth of anodic alumina nanochannel arrays," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, p. 1281, 2003.
- [81] C. Y. Peng, C. Y. Liu, N. W. Liu, H. H. Wang, A. Datta, and Y. L. Wang, "Ideally ordered 10 nm channel arrays grown by anodization of focused-ion-beam patterned aluminum," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 23, p. 559, 2005.
- [82] B. Chen, K. Lu, and Z. Tian, "Novel Patterns by Focused Ion Beam Guided Anodization," *Langmuir*, vol. 27, p. 800, 2011.
- [83] B. Chen, K. Lu, and Z. Tian, "Gradient and alternating diameter nanopore templates by focysed ion beam guided anodization," *Electrochim. Acta*, vol. 56, p. 435, 2010.
- [84] B. Chen and K. Lu, "Moire Pattern Nanopore and Nanorod Arrays by Focused Ion Beam Guided Anodization and Nanoimprint Molding," *Langmuir*, vol. 27, p. 4117, 2011.
- [85] S. W. Pang, T. Tamamura, M. Nakao, A. Ozawa, and H. Masuda., "Direct nano-imprinting on Al substrate using a SiC mold.," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 16, p. 1145, 1998.
- [86] H. Masuda, M. Yotsuya, M. Asano, K. Nishio, M. Nakao, A. Yokoo, and T. Tamamura, "Self-repair of ordered pattern of nanometer dimensions based on self-compensation properties of anodic porous alumina," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, p. 826, 2001.
- [87] H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, and H. Masuda, "Conditions for Fabrication of Ideally Ordered Anodic Porous Alumina Using Pretextured Al," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, p. B152, 2001.
- [88] H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, A. Yokoo, T. Tamamura, and H. Masuda, "Fabrication of ideally ordered anodic porous alumina with 63 nm hole periodicity using sulfuric acid," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 19, p. 569, 2001.
- [89] H. Asoh, S. Ono, T. Hirose, M. Nakao, and H. Masuda, "Growth of anodic porous alumina with square cells," *Electrochim. Acta*, vol. 48, p. 3171, 2003.
- [90] H. Masuda, A. Abe, M. Nakao, A. Yokoo, T. Tamamura, and K. Nishio, "Ordered Mosaic Nanocomposites in Anodic Porous Alumina," *Adv. Mater.*, vol. 15, p. 161, 2003.
- [91] K. A. Lister, S. Thoms, D. S. Macintyre, C. D. W. Wilkinson, J. M. R. Weaver, and B. G. Casey, "Direct imprint of sub-10nm features into metal using diamond and SiC stamps.," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 22, p. 3257, 2004.
- [92] F. Matsumoto, M. Harada, K. Nishio, and H. Masuda, "Nanometer-Scale Patterning of DNA in Controlled Intervals on a Gold-Disk Array Fabricated Using Ideally Ordered Anodic Porous Alumina," *Adv. Mater.*, vol. 17, p. 1609, 2005.
- [93] J. Choi, K. Nielsch, M. Reiche, R. B. Wehrspohn, and U. Gösele, "Fabrication of monodomain alumina pore arrays with an interpore distance smaller than the lattice constant of the imprint stamp," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 21, p. 763, 2003.
- [94] J. Choi, R. B. Wehrspohn, and U. Gösele, "Mechanism of guided self-organization producing quasi-monodomain porous alumina," *Electrochim. Acta*, vol. 50, p. 2591, 2005.
- [95] A. Santos, J. Ferre-Borrull, J. Pallarès, and L. F. Marsal, "Generation of guided pores in nanoporous anodic alumina by nanoimprinting," *S. Conf. Electron. Devices (CDE)* p. 1, 2011.
- [96] W. Lee, R. Ji, C. A. Ross, U. Gosele, and K. Nielsch, "Wafer-scale Ni imprint stamps for porous alumina membranes based on interference lithography," *small*, vol. 2, pp. 978 - 982, 2006.

- [97] H. Masuda, K. Kanezawa, and K. Nishio, "Fabrication of Ideally Ordered Nanohole array in anodic Porous Alumina Based on Nanoindentation Using Scanning Probe Microscope," *Chem. Lett.*, vol. 12, p. 1218, 2002.
- [98] S. Shingubara, Y. Murakami, K. Morimoto, and T. Takahagi, "Formation of aluminum nanodot array by combination of nanoindentation and anodic oxidation of aluminum," *Surf. Sci.*, vol. 532, p. 317, 2003.
- [99] Z. Sun and H. K. Kim, "Growth of ordered, single-domain, alumina nanopore arrays with holographically patterned aluminum films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, p. 3458, 2002.
- [100] H. Oshima, H. Kikuchi, H. Nakao, K. Itoh, T. Kamimura, T. Morikawa, T. Umada, H. Tamura, K. Nishio, and H. Masuda, "Detecting dynamic signals of ideally ordered nanohole patterned disk media fabricated using nanoimprint lithography," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, p. 22508, 2007.
- [101] T. S. Kustandi, W. W. Loh, H. Gao, and H. Y. Low, "Wafer-scale Near perfect Ordered porous alumina on substrates by step and Flash imprint lithography.," *ASC Nano*, vol. 4, p. 2561, 2010.
- [102] S. M. Ng, H. F. Wong, H. K. Lau, and C. W. Leung, "Large-area anodized alumina nanopore arrays assisted by soft ultraviolet nanoimprint pre patterning.," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 12, p. 6315, 2012.
- [103] D. Buttard, L. Dupré, T. Bernardin, M. Zelsmann, D. Peyrade, and P. Dentile, "Confined growth of silicon nanowires as a possible process for third generation solar cells.," *Phys. Stat. Solidi C*, vol. 8, p. 812, 2011.
- [104] K. L. Lai, M. H. Hon, and I. C. Leu, "Fabrication of ardered nanoporous anodic alumina prepattered by mold-assited chemical etching.," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 6, p. 157, 2011.
- [105] A. S. M. Chong, L. K. Tan, J. Deng, and H. Gao, "Soft Imprinting: Creating Highly Ordered Porous Anodic Alumina Templates on Substrates for Nanofabrication," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, p. 1629, 2007.
- [106] H. Masuda, Y. Matsui, M. Yotsuya, F. Matsumoto, and K. Nishio, "Fabrication of Highly Ordered Anodic Porous Alumina Using Self-organized Polystyrene Particle Array," *Chem. Lett.*, vol. 33, p. 584, 2004.
- [107] S. Fournier-Bidoz, V. Kitaev, D. Routkevitch, I. Manners, and G. A. Ozin, "Highly ordered nanosphere imprinted nanochannel alumina (NINA)," *Adv. Mater.*, vol. 16, p. 2193, 2004.
- [108] Y. Matsui, K. Nishio, and H. Masuda, "Highly Ordered Anodic Porous Alumina with 13-nm Hole Intervals Using a 2D Array of Monodisperse Nanoparticles As a Template," *Small*, vol. 2, p. 522, 2006.
- [109] B. Kim, S. Park, T. J. McCarthy, and T. P. Russell, "Fabrication of ordered anodic aluminum oxide using a solvent-induced array of block-copolymer micelles," *Small*, vol. 3, p. 1869, 2007.
- [110] Y. Chou, R. Krauss, and J. Renstrom, "Imprint of sub 25nm vias and trenches in polymers," *Appl Phys Lett*, vol. 67, p. 3114, 1995.
- [111] C. J. Ingham, J. ter Maat, and W. M. de Vos, "Where bio meets nano: The many uses for nanoporous aluminum oxide in biotechnology," *Biotechnol. Adv.*, vol. 30, p. 1089, 2012.
- [112] G. D. Sulka, "Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing," in *Nanostructured Materials in Electrochemistry*: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, pp. 1-116.
- [113] L. Dupre, T. Gorisse, A. Letrouit Lebranchu, T. Bernardin, P. Gentile, H. Renevier, and D. Buttard, "Ultradense and planarized antireflective vertical silicon nanowire array using a bottom-up technique," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, p. 123, 2013.
- [114] F. Thissandier, N. Pauc, T. Brousse, P. Gentile, and S. Sadki, "Micro-ultracapacitors with highly doped silicon nanowires electrodes," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, p. 38, 2013.
- [115] H. Masuda, M. Yamada, F. Matsumoto, S. Yokoyama, S. Mashiko, M. Nakao, and K. Nishio, "Lasing from Two-Dimensional Photonic Crystals Using Anodic Porous Alumina," *Adv. Mater.*, vol. 18, p. 213, 2006.
- [116] A. Santos, T. Kumeria, and D. Losic, "Optically Optimized Photoluminescent and Interferometric Biosensors Based on Nanoporous Anodic Alumina: A Comparison," *Anal. Chem.*, vol. 85, p. 7904, 2013.
- [117] H. Chik and J. M. Xu, "Nanometric superlattices: non-lithographic fabrication, materials, and prospects," *Mater Sci Eng R*, vol. 43, p. 103, 2004.
- [118] P. McGary, L. Tan, J. Zou, B. Stadler, P. Downey, and A. Flatau, "Magnetic nanowires for acoustic sensors (invited)," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, p. 08B310 2006.
- [119] F. Thissandier, L. Dupre, P. Gentile, T. Brousse, G. Bidan, D. Buttard, and S. Sadki, "Ultra-dense and highly doped SiNWs for micro-supercapacitors electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 117, p. 159, 2013.

- [120] A. L. Den Hertog, D. W. Visser, C. J. Ingham, F. H. A. G. Fey, P. R. Klatser, and R. M. Anthony, "Simplified Automated Image Analysis for Detection and Phenotyping of Mycobacterium tuberculosis on Porous Supports by Monitoring Growing Microcolonies," *PLoS ONE*, vol. 5, p. e11008, 2010.
- [121] S. Simovic, D. Losic, and K. Vasilev, "Controlled drug release from porous materials by plasma polymer deposition," *Chem. Commun.*, vol. 46, p. 1317, 2010.
- [122] G. Jeon, S. Y. Yang, J. Byun, and J. K. Kim, "Electrically Actuatable Smart Nanoporous Membrane for Pulsatile Drug Release," *Nano Letters*, vol. 11, p. 1284, 2013.
- [123] T. Kumeria, M. D. Kurkuri, K. R. Diener, L. Parkinson, and D. Losic, "Label-free reflectometric interference microchip biosensor based on nanoporous alumina for detection of circulating tumour cells," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 35, p. 167, 2012.
- [124] M. Wang, G. Meng, Q. Huang, M. Li, Z. Li, and C. Tang, "Fluorescence detection of trace PCB101 based on PITS immobilized on porous AAO membrane," *Analyst.*, vol. 136, p. 278, 2011.
- [125] J.-M. Moon, D. Akin, Y. Xuan, P. Ye, P. Guo, and R. Bashir, "Capture and alignment of phi29 viral particles in sub-40 nanometer porous alumina membranes," *Biomed. Microdevices*, vol. 11, p. 135, 2009.
- [126] D. Dotzauer, J. Dai, L. Sun, and M. Bruening, "Catalytic Membranes Prepared Using Layer-by-Layer Adsorption of Polyelectrolyte/Metal Nanoparticle Films in Porous Supports," *Nano Lett.*, vol. 6, p. 2268, 2006.
- [127] G. Jeon, S. Y. Yang, J. Byun, and J. K. Kim, "Electrically Actuatable Smart Nanoporous Membrane for Pulsatile Drug Release," *Nano Lett.*, vol. 11, p. 1284, 2011.
- [128] J. Liang, H. Chik, A. Yin, and J. Xu, "Two-dimensional lateral superlattices of nanostructures: Nonlithographic formation by anodic membrane template," *J. Appl. Phys.*, vol. 91, p. 2544, 2002.
- [129] H. Masuda and M. Satoh, "Fabrication of Gold Nanodot Array Using Anodic Porous Alumina as an Evaporation Mask," *Jpn. J. appl. phys.*, vol. 35, p. L126, 1996.
- [130] T. Shimizu, M. Nagayanagi, T. Ishida, O. Sakata, T. Oku, H. Sakaue, T. Takahagi, and S. Shingubara, "Epitaxial Growth of Cu Nanodot Arrays Using an AAO Template on a Si Substrate " *Electrochem. Solid St.* , vol. 9, p. J13, 2006.
- [131] S. K. Park, J. S. Noh, W. B. Chin, and D. D. Sung, "Fabrication of metal nanodot arrays using a porous alumina membrane as a template," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 7, p. 180, 2007.
- [132] H. Masuda, K. Yasui, and K. Nishio, "Fabrication of Ordered Arrays of Multiple Nanodots Using Anodic Porous Alumina as an Evaporation Mask," *Adv. Mater.*, vol. 12, p. 1031, 2000.
- [133] T. Gao, J. C. Fan, G. W. Meng, Z. Q. Chu, and L. D. Zhang, "Thin Au film with highly ordered arrays of hemispherical dots," *Thin Solid Films* vol. 401, p. 102, 2001.
- [134] X. Mei, M. Blumin, D. Kim, Z. Wu, and H. E. Ruda, "Molecular beam epitaxial growth studies of ordered GaAs nanodot arrays using anodic alumina masks," *J. Cryst. Growth*, vol. 251, p. 253, 2003.
- [135] K. Kordás, G. Tóth, J. Levoska, M. Huuhtanen, R. Keiski, M. Härkönen, T. F. George, and J. Vähäkangas, "Room temperature chemical deposition of palladium nanoparticles in anodic aluminium oxide templates " *Nanotechnology*, vol. 17, p. 1459, 2006.
- [136] B. Marquardt, L. Eude, M. Gowtham, G. Cho, H. J. Jeong, M. Chatelet, C. S. Cojocar, B. S. Kim, and D. Pribat, "Density control of electrodeposited Ni nanoparticles/nanowire inside porous anodic alumina templates by an exponential anodization voltage decrease," *Nanotechnology*, vol. 19, p. 405607, 2008.
- [137] H. Chik and J. M. Xu, "Nanometric superlattices: non-lithographic fabrication, materials, and prospects," *Mater. Sci. Eng. R*, vol. 43, p. 103, 2004.
- [138] G. D. Sulka, A. Brzozka, L. Zaraska, and M. Jaskula, "Through-hole membranes of nanoporous alumina formed by anodizing in oxalic acid and their application in fabrication of nanowire arrays.," *Electrochim. Acta*, vol. 55, p. 4368, 2010.
- [139] G. Ali and M. Maqbool, "Fabrication of Cobalt-nickel binary nanowires in a highly ordered alumina template via AC electrodeposition," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, p. 352, 2013.
- [140] T. Shimizu, T. Xie, J. Nishikawa, S. Shingubara, S. Senz, and U. Gosele, "Synthesis of vertical high-density epitaxial Si(100) nanowire arrays on a Si(100) substrate using an anodic aluminum oxide template," *Adv. Mater.*, vol. 19, p. 917, 2007.
- [141] D. Buttard, T. David, M. D. Hertog, T. Baron, P. Ferret, and J. L. Rouvière, "A new architecture for self-organized silicon nanowire growth integrated on a <100> silicon substrate," *Phys. Stat. Solidi A*, vol. 205, p. 1606, 2008.

- [142] M. Sarno, D. Sannino, C. Leone, and P. Ciambelli, "CNTs tuning and vertical alignment in anodic aluminium oxide membrane," *J. Nat. Gas. Chem.*, vol. 21, p. 639, 2012.
- [143] F. Matsumoto, K. Nishio, and H. Masuda, "Flow-Through-Type DNA Array Based on Ideally Ordered Anodic Porous Alumina Substrate," *Adv. Mater.*, vol. 16, p. 2105, 2004.
- [144] S. Y. Chou, P. R. Krauss, and P. J. Renstrom, "Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 67, p. 3114, 1995.
- [145] A. Fuchs, M. Bender, U. Plachetka, L. Kock, N. Koo, T. Wahlbrink, and H. Kurz, "Lithography potentials of UV-nanoimprint," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 8, p. 669, 2007.
- [146] H. Lan and U. Ding, *Nanoimprint Lithography*, Intech ed.: M. Wang, 2010.
- [147] M. Malloy and L. C. Litt, "Technology review and assessment of nanoimprint lithography for semiconductor and patterned media manufacturing," *J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS*, vol. 10, pp. 032001-1, 2011.
- [148] P. R. Krauss and S. Y. Chou, "Sub-10 nm imprint lithography and applications," *Dev. Res; Conf. Dig. 5th*, p. 90, 1997.
- [149] S. Y. Chou, P. R. Krauss, W. Zhang, L. Guo, and L. Zhuang, "Sub-10 nm imprint lithography and applications," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 15, p. 2897, 1997.
- [150] A. Fuchs, M. Bender, U. Plachetka, L. Kock, N. Koo, T. Wahlbrink, and H. Kurz, "Lithography potentials of UV-nanoimprint," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 8, p. 669, 2008.
- [151] A. N. Broers and M. Hatzakis, "High Resolution Electron Beam Fabrication," *Proc. Nat. Electron. Conf.*, p. 826, 1969.
- [152] E. Anderson and W. Chao, "Double exposure makes dense high-resolution diffractive optics," *Micro/Nano Lithography*, 2007.
- [153] V. V. Ivin, M. V. Silakov, D. S. Kozlov, K. J. Nordquist, B. Lu, and D. J. Resnick, "The inclusion of secondary electrons and Bremsstrahlung X-rays in an electron beam resist model," *Microelectron. Eng.*, vol. 61, p. 343, 2002.
- [154] J. A. Liddle, G. M. Gallatin, and L. E. Ocola, "Resist requirements and limitations for nanoscale electron-beam patterning," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 739, p. 19, 2003.
- [155] S. Garidel, M. Zelsmann, N. Chaix, P. Voisin, J. Boussey, A. Beaurain, and B. Pelissier, "Improved release strategy for UV nanoimprint lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 25, p. 2430, 2007.
- [156] M. Zelsmann, D. Truffier-Boutry, A. Francone, C. Alleaume, I. Kurt, A. Beaurain, B. Pelissier, B. Pepin-Donat, C. Lombard, and J. Boussey, "Double-anchoring fluorinated molecules for antiadhesion mold treatment in UV nanoimprint lithography," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 27, p. 2873, 2009.
- [157] B. Chen and K. Lu, "Influence of Patterned Concave Depth and Surface Curvature on Anodization of Titania Nanotubes and Alumina Nanopores," *Langmuir*, vol. 27, p. 12179, 2011.
- [158] W. Lee, R. Ji, C. A. Ross, U. Gösele, and K. Nielsch, "Wafer-scale Ni imprint stamps for porous alumina membranes based on interference lithography," *Small*, vol. 2, p. 978, 2006.
- [159] K. W. Lee, S. M. Yoon, S. C. Lee, W. Lee, I.-M. Kim, and C. E. Lee, "Secondary Electron Generation in Electron-beam-irradiated Solids: Resolution Limits to Nanolithography," *J. Kor. Phys. Soc.*, vol. 55, p. 1720, 2009.
- [160] R. Ruiz, H. Kang, F. o. A. Detchevery, E. Dobisz, D. S. Kercher, T. R. Albrecht, J. J. de Pablo, and P. F. Nealey, "Density Multiplication and Improved Lithography by Directed Block Copolymer Assembly," *Science*, vol. 321, p. 936, 2008.
- [161] M. Salaun, M. Zelsmann, S. Archambault, D. Borah, N. Kehagias, C. Simao, O. Lorret, M. T. Shaw, C. M. Sotomayor Torres, and M. A. Morris, "Fabrication of highly ordered sub-20 nm silicon nanopillars by block copolymer lithography combined with resist design," *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, p. 3544, 2013.
- [162] I. Mikulskas, S. Juodkazis, R. Tomasiusas, and J. G. Dumas, "Aluminium Oxide photonic crystals grown by a new hybrid method," *Adv. Mater.*, vol. 13, p. 1574, 2001.
- [163] S. Shingubara, S. Maruo, T. Yamashita, M. Nakao, and T. Shimizu, "Reduction of pitch of nanohole array by self-organizing anodic oxidation after nanoimprinting," *Microelectron. Eng.*, vol. 87, p. 1451, 2010.
- [164] K. Noh, C. Choi, J.-Y. Kim, Y. Oh, K. S. Brammer, M. C. Loya, and S. Jin, "Long-range ordered aluminum oxide nanotubes by nanoimprint-assisted aluminum film surface engineering," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 28, p. C6M88, 2010.

- [165] I. Vrublevsky, V. Parkoun, J. Schreckenbach, and W. A. Goedel, "Dissolution behaviour of the barrier layer of porous oxide films on aluminum formed in phosphoric acid studied by a re-anodizing technique," *App. Surf. Sci.*, vol. 252, p. 5100, 2006.
- [166] J. Martin, C. V. Manzano, O. Caballero-Calero, and M. Martin-Gonzalez, "High-Aspect-Ratio and Highly Ordered 15-nm Porous Alumina Templates," *ACS Appl. Mat. Inter.*, vol. 5, p. 72, 2013.
- [167] R. Hillebrand, F. Müller, K. Schwirn, W. Lee, and M. Steinhart, "Quantitative Analysis of the Grain Morphology in Self-Assembled Hexagonal Lattices," *ACS Nano*, vol. 2, p. 913, 2008.
- [168] F. H. Kaatz, A. Bultheel, and T. Egami, "Real and reciprocal space order parameters for porous arrays from image analysis," *J. Mater. Sci.*, vol. 44, p. 40, 2009.
- [169] C. Cheng and A. H. W. Ngan, "Modelling and simulation of self-ordering in anodic porous alumina," *Electrochim. Acta*, vol. 56, p. 9998, 2010.
- [170] H. Masuda, H. Asoh, M. Watanabe, K. Nishio, M. Nakao, and T. Tamamura, "Square and Triangular Nanohole Array Architectures in Anodic Alumina," *Advanced Materials*, vol. 13, pp. 189-192, 2001.
- [171] J. Choi, R. B. Wehrspohn, and U. Gösele, "Moiré Pattern Formation on Porous Alumina Arrays Using Nanoimprint Lithography," *Advanced Materials*, vol. 15, pp. 1531-1534, 2003.
- [172] A. T. Heitsch, R. N. Patel, B. W. Goodfellow, D.-M. Smilgies, and B. A. Korgel, "GISAXS Characterization of Order in Hexagonal Monolayers of FePt Nanocrystals," *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, p. 14427, 2010.
- [173] W.-D. Cheng, G. Mo, X.-Q. Xing, D.-H. Wang, Y. Gong, Q. Cai, Z.-J. Chen, and Z.-H. Wu, "GISAXS and SAXS studies on the spatial structures of Co nanowire arrays," *Chinese Phys. C*, vol. 35, p. 875, 2011.
- [174] G. Renaud, R. Lazzari, and F. Leroy, "Probing surface and interface morphology with Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 64, p. 255, 2009.
- [175] E. M. F. Vieira, S. R. C. Pinto, S. Levichev, A. G. Rolo, A. Chahboun, M. Buljan, N. P. Barradas, E. Alves, S. Bernstorff, O. Conde, and M. J. M. Gomes, "Influence of the deposition parameters on the growth of SiGe nanocrystals embedded in Al₂O₃ matrix," *Microelectron. Eng.*, vol. 88, p. 509, 2011.
- [176] A. Keller, S. Kirmayer, T. Segal-Peretz, and G. L. Frey, "Mesostructured Silica Containing Conjugated Polymers Formed within the Channels of Anodic Alumina Membranes from Tetrahydrofuran-Based Solution," *Langmuir*, vol. 28, p. 1506, 2011.
- [177] B. Platschek, R. Kohn, M. Dobliger, and T. Bein, "In Situ GISAXS Study of the Formation of Mesostructured Phases within the Pores of Anodic Alumina Membranes," *Langmuir*, vol. 24, p. 5018, 2008.
- [178] B. Platschek, R. Hn, M. Blinger, and T. Bein, *Formation Mechanism of Mesostructured Silica in Confined Space : An In Situ GISAXS Study* vol. 9. Weinheim, Allemagne: Wiley, 2008.
- [179] K. S. Napolskii, I. V. Roslyakov, A. A. Eliseev, A. V. Petukhov, D. V. Byelov, N. A. Grigoryeva, W. G. Bouwman, A. V. Lukashin, K. O. Kvashnina, A. P. Chumakov, and S. V. Grigoriev, "Long-range ordering in anodic alumina films: a microradian X-ray diffraction study," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 43, p. 531, 2010.
- [180] L. Hu and G. Chen, "Analysis of optical absorption in silicon nanowire arrays for photovoltaic applications," *Nano Letters*, vol. 7, p. 3249, 2007.
- [181] C. Lin and M. L. Povinelli, "Optical absorption enhancement in silicon nanowire arrays with a large lattice constant for photovoltaic applications," *Optics Express*, vol. 17, p. 19371, 2009.
- [182] W.-C. Tsai, C.-C. Wan, and Y.-Y. Wang, "Mechanism of copper electrodeposition by pulse current and its relation to current efficiency," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 32, p. 1371, 2002.
- [183] T. Bernadin, "Auto-assemblage générique de nanofils de silicium dans une matrice d'alumine nanoporeuse assisté par nano impression.," CEA c/o CNRS, Université de Bourgogne, Grenoble 2010.
- [184] R. S. Wagner and W. C. Ellis, "Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 4, p. 89, 1964.
- [185] R. Krishnan, H.Q. Nguyen, C.V. Thompson, W.K. Choi, and Y. L. Foo, "Waferlevel ordered arrays of aligned carbon nanotubes with controlled size and spacing on silicon," *Nanotechnology*, vol. 16, p. 841, 2005.
- [186] D. Buttard, T. David, P. Gentile, F. Dhalluin, and T. Baron, "High density guided growth of silicon nanowires in nanoporous alumina on Si 100 substrate: estimation of activation energy," *Phys. Stat. Solidi R*, vol. 1, p. 19, 2009.

- [187] D Buttard, F Oelher, and T. David, "Gold colloidal nanoparticle electrodeposition on a silicon surface in a uniform electric field," *Nanoscale Res. Lett.* , vol. 6, p. 580, 2011.
- [188] C.-X.Wang, B.Wang, Y.-H. Yang, and G.-W. Yang, "Thermodynamic and kinetic size limit of nanowire growth.," *J. Phys.Chem. B*, vol. 109, p. 9969, 2005.

Résumé

Avec l'augmentation du nombre de dispositifs utilisant des nanostructures, tels les nanofils pour les systèmes photovoltaïques, les détecteurs, etc., il devient nécessaire de développer des techniques de fabrication de réseaux d'objets de dimensions nanométriques à faible coût. Dans cette étude, nous utilisons les propriétés d'auto-assemblage combinées avec des méthodes « descendantes » pour créer des réseaux de nanostructures très denses et très organisés. En effet, nous proposons de produire des réseaux hexagonaux parfaits d'alumine poreuse (AAO) et de les utiliser pour la croissance confinée de fils de silicium (Si) par la technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

L'AAO est naturellement obtenue par oxydation de l'aluminium dans un acide, mais ce procédé seul n'apporte qu'une organisation des pores très faible. Nous présentons un procédé innovant utilisant la lithographie par nano-impression thermique pour pré-texturer l'aluminium avant son anodisation. Ainsi, nous obtenons des réseaux poreux hexagonaux sur des surfaces allant jusqu'à 4 cm². Toutes les caractéristiques géométriques de la membrane poreuse peuvent être ajustées en faisant varier les paramètres expérimentaux de l'anodisation. En outre, pour augmenter la densité du réseau et réduire le coût de fabrication du moule d'impression, nous avons développé des structures originales avec une croissance mixte de pores guidés et générés naturellement.

Afin d'étudier les caractéristiques de ces réseaux et suivre leur évolution au cours de leur formation, nous présentons les résultats d'une étude de diffusion des rayons X aux petits angles réalisée *in situ* pendant la formation de l'AAO.

L'AAO est finalement utilisée comme matrice guide pour la croissance auto-organisée de fils de Si par CVD. Nous présentons donc des réseaux hexagonaux parfaits de nanofils crûs perpendiculairement à la direction $\langle 100 \rangle$ des substrats de silicium. Les différentes étapes du procédé, du dépôt de catalyseur à la croissance des fils sont présentées. Grâce à cette technique, nous obtenons des densités de fils allant jusqu'à 9.10⁹ cm⁻² et la dispersion des diamètres est meilleure que lors d'une croissance colloïdale (CVD). Nous avons étudié également la conductivité entre le sommet des fils et le substrat grâce à la technique du microscope à force atomique conducteur.

Summary

With the increased number of devices using functional nanostructures, e.g nanowires for photovoltaic systems, detector etc, it becomes of great importance to develop low-cost and versatile fabrication of systems with nano-objects. In this study, self-assembly properties combined with top-down methods were used to create highly dense and organized nanostructures. Indeed, flawless hexagonal porous anodic alumina arrays (PAA) were successfully used as a template for the epitaxial Silicon (Si) nanowires (NW) growth in a chemical vapor deposition reactor (CVD).

PAA is naturally obtained by oxidation of aluminum in acid; however this simple process brings a poor pores organization. We present an innovative route using Thermal NanoImprint Lithography previous to aluminum anodization to prepare perfect hexagonal nanopore array on large surface (4 cm²). All the geometrical characteristics of the porous membrane can be adjusted by varying experimental parameters. Furthermore, to increase the density of the array and reduce the fabrication cost of the imprint mould, original structures with a mixed growth of NIL-guided pores and generation of naturally-guided pores (induced pores) have been developed. Shapes of the pores can be modified varying the electrolyte.

To know the characteristic of these arrays and their evolution during formation, we will present the results of the hitherto unseen *In Situ* study under Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering of PAA formation.

The PAA is finally used as templates for the self-organized Si NW growth in a CVD reactor. Hexagonal nanowire arrays grown perpendicularly to $\langle 100 \rangle$ silicon substrates were successfully produced. The different process steps from the catalyst deposition to the planarization of the array are presented. The quality of the final silicon array is discussed. Densities up to 9*10⁹ NW.cm⁻² and diameter dispersion better than colloidal growth are achieved. The chemical composition and the crystalline orientation of the nanowires confirms the nanowires are in silicon and a mix between $\langle 100 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$ orientation. We also measured the conductivity between the top of the vertical nanowire and the substrate with conductive atomic force microscopy.